



(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
18.05.94 Patentblatt 94/20

(51) Int. Cl.⁵ : **C10L 1/22**

(21) Anmeldenummer : **91118032.1**

(22) Anmeldetag : **23.10.91**

(54) **Kraftstoffe für Ottomotoren.**

(30) Priorität : **09.11.90 DE 4035609**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
13.05.92 Patentblatt 92/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
18.05.94 Patentblatt 94/20

(84) Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR GB IT SE

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 188 786
EP-A- 0 244 616
EP-A- 0 277 345
EP-A- 0 356 725
DE-A- 3 942 860
GB-A- 1 083 610
US-A- 3 407 051
US-A- 3 960 515
US-A- 4 247 301

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder : **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
W-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Mohr, Juergen, Dr.**
Hochgewanne 48
W-6718 Gruenstadt (DE)
Erfinder : **Schwen, Roland, Dr.**
Im Schlossgarten 7
W-6701 Friedelsheim (DE)
Erfinder : **Thomas, Juergen, Dr.**
Merowinger Strasse 5
W-6701 Fussgoenheim (DE)

EP 0 484 736 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen einer Mischung aus einem Detergens und einem mono- oder dialkoxilierten Polyisobutylamin enthalten.

5 Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

10 Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z.B. M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

15 Je nach Wirkungsweise aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergens-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen im Ansaugsystem entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und clean-up-Effekt") und zwar, aufgrund veränderter thermischer Eigenschaften, insbesondere auch an Zonen hoher Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Nach wie vor unklar bleibt die Beeinflussung des Schmierstoffs durch Kraftstoffadditive, die in geringer Menge aber stetig über den Brennraum in den Schmiermittelkreislauf eines Motors gelangen.

25 Auf keinen Fall dürfen solche Zusätze, einmal in den Schmierstoff gelangt, dessen Eigenschaften und Funktion negativ beeinflussen. Insbesondere im Hinblick auf die Bildung und Dispergierung des Ölschlammes wird daher auch der Einfluß der Kraftstoffadditive berücksichtigt. Die meisten der bekannten Detergenzien verhalten sich allerdings ölschlammneutral.

Möchte man daher einen diesbezüglich positiven Effekt des Kraftstoffs bzw. der darin enthaltenen Wirkstoffe auf den Schmierstoff erzielen, dann ist die zusätzliche Additivierung des Kraftstoffs mit dispergierenden Substanzen sinnvoll.

Die US-A 3 960 515 betrifft Kraftstoffe, die zwei Amine auf Basis von Polyolefinen enthalten. Die Amine werden durch Umsetzung der entsprechenden Polyolefinhalogenide mit Aminen oder Polyaminen hergestellt. Ihr Molekulargewicht beträgt 300 bis 600 bzw. 1900 bis 5000.

35 Die GB-A 1 083 610 lehrt Amine als Kraftstoffadditive, welche durch Umsetzung von Polyolefinhalogeniden mit Aminen erhalten werden. Herstellungsbedingt haben die Produkte gemäß den beiden Druckschriften den Nachteil, geringe Mengen Chlorid zu enthalten.

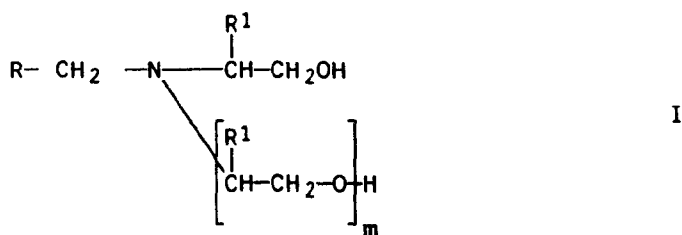
Als Detergens-Komponente in der Mischung mit dem erfindungsgemäßen Dispergator kann prinzipiell jedes bekannte, der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 221 f. oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons 1989, S. 23 ff., beschrieben sind.

Vorzugsweise verwendet man Polyisobutylamine gemäß EP 0 244 616, Ethylendiaminteracessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP 0 188 786 oder Polyetheramine gemäß EP 0 356 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literaturstellen Bezug genommen wird. Die dort beschriebenen Produkte verfügen herstellungsbedingt über den zusätzlichen Vorteil nahezu chlor- bzw. chloridfrei zu sein.

45 Die genannten Detergenzien zeigen meist eine ausgezeichnete Wirksamkeit in der Ventil- und Vergaserreinhaltung, verhalten sich jedoch, wie oben bereits erwähnt, allenfalls neutral d.h. ohne nachteilige Wirkung auf einen Motorschmierstoff, zeigen also keinen positiven Effekt hinsichtlich einer erwünschten Schlamm dispergierung.

50 Es bestand daher die Aufgabe Additiv-Formulierungen zu finden, die außer ihrer positiven Wirkung im Einlaßsystem eines Ottomotors zusätzlich eine ölschlamm dispergierende Wirkung entfalten. Diese Aufgabe wurde mit Derivaten von Polyisobutylaminen, die über die Alkoxilierung von Polyisobutylaminen erhalten werden, gelöst.

Erfindungsgemäß werden Kraftstoffen für Ottomotoren neben 50 bis 5000 ppm (A) der genannten Detergenzien (B) 50 bis 5000 ppm Polyisobutylamin-Derivate, vorzugsweise 50 bis 2000 ppm, der Formel I



zugesetzt, in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 800 bis 1500, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und m

die Zahlen 0 oder 1 bedeutet. Das Verhältnis von (A) zu (B) beträgt in der Regel 1 : 2 bis 10 : 1.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I werden Polyisobutylamine, bevorzugt erhalten durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung von reaktiven Polyisobutenen gemäß EP-A2-0 244 616, worauf hiermit Bezug genommen wird, nach an sich bekanntem Verfahren mit Alkylenoxiden zur Reaktion gebracht.

Das verwendete Polyisobuten hat ein Molekulargewicht von 800 bis 1500. Es wird nach bekanntem Verfahren durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten, wobei nach Abbruch der Polymerkette im zuletzt eingebauten Monomeren eine reaktive Doppelbindung verbleibt, die zum Zwecke der weiteren Funktionalisierung genutzt werden kann.

Die Mono- oder Dialkoxilierung erfolgt durch Umsetzung des Amins mit Alkylenoxiden, vorzugsweise mit Ethylenoxid nach an sich bekannter Art und Weise, in dem man z.B. das Amin in Anwesenheit eines gewissen Anteils an Wasser in einem Druckgefäß mit der ca. 1- bis 5fach molaren Menge an Alkylenoxid zur Reaktion bringt wie dies z.B. bei S.P. McManus u.a., Synth. Commun. 3, 177 (1973) beschrieben ist. Dabei erhält man je nach Wahl der Alkoxidmenge mono- bzw. dialkoxilierte Amine.

Überraschend wurde gefunden, daß die Alkoxilierungsprodukte der Formel I neben ihrer an sich bekannten ventiltreinigenden Wirkung besonders positiv auf das Schlammtragevermögen von schwach oder garnicht additivierten Motorenölen einwirken, ganz besonders dann, wenn als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert. Butanol sowie Ether, z.B. Methyltertiärbutylether enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden alkoxylierten Polyisobutylaminen enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxydantien und/oder weitere Detergenzien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze org. Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

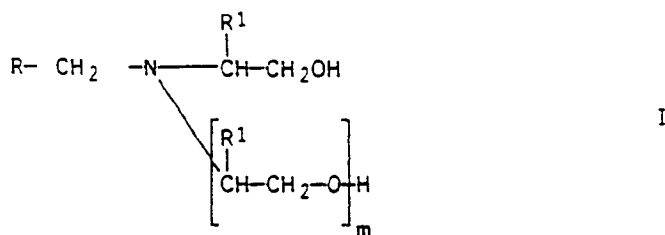
Rating

5	Motorenteil	Grundwert	Zusatz von 125 ppm Polyisobutylamin + 125 ppm ethoxy- liertes Polyiso- butylamin	Zusatz von 250 ppm nicht ethoxyliertem Polyisobutylamin
10				
15	Zylinderkopfhaube	8.7	9.2	8.9
	Ölverteilungsrohr	8.3	9.3	8.5
	Zylinderkopf	8.3	9.5	8.5
	Ölwanne	8.2	9.5	8.9
	Steuergehäusedeckel	8.5	9.6	8.6
20	Mittelwert	8.4	9.4	8.7

Die Tabelle zeigt die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyisobutyl-ethoxylats im Vergleich zum Ausgangs-Polyisobutylamin. Durch die dispergierenden Eigenschaften des Ethoxylats gelingt es, den Mittelwert aus dem Rating der einzelnen Motorenteile von 8,4 auf 9,4 anzuheben (max. 10). Die Verwendung von Polyisobutylamin hingegen führt zu keiner Verbesserung gegenüber dem Grundwert.

30 Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend jeweils 50 bis 5000 ppm
 - (A) eines Kraftstoff-Detergens und
 - (B) eines Dispergators der allgemeinen Formel I

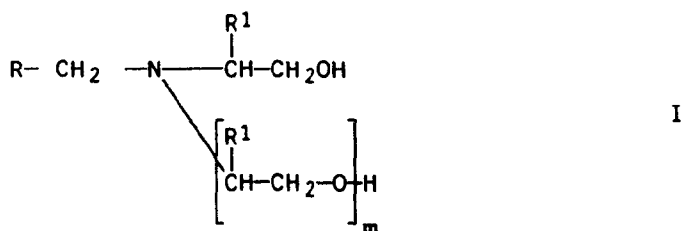


in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 800 bis 1500, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, m die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, der durch Hydroformylierung eines Polyisobutens R', hydrierende Aminierung und Umsetzung mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid in Gegenwart von Wasser hergestellt ist, wobei R' das gegenüber dem Rest R um ein Wasserstoffatom ärmere Olefin bedeutet.

- 55
2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyisobutylaminen, Ethylendiamintetraessigsäureamiden und/oder -imiden sowie Polyetheraminen.
 3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I enthalten, in der R¹ Wasserstoff bedeutet.
 4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Kraftstoffdetergenzien, Verei-

sungsverhinderer, Korrosionsinhibitoren und/oder Antioxydantien enthalten.

5. Verwendung von jeweils 50 bis 5000 ppm
(A) eines Kraftstoff-Detergens und
(B) eines Dispergators der allgemeinen Formel I

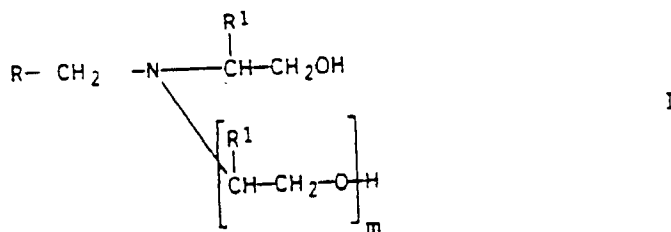


in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 800 bis 1500, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, m die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, der durch Hydroformylierung eines Polyisobutens R', hydrierende Aminierung und Umsetzung mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid in Gegenwart von Wasser hergestellt ist, wobei R' das gegenüber dem Rest R um ein Wasserstoff ärmere Olefin bedeutet. in Kraftstoffen für Ottomotoren.

6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyisobutylaminen, Ethylendiamintetraessigsäureamiden und/oder -imiden sowie Polyetheraminen.
7. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe eine Verbindung der Formel I, in der R¹ Wasserstoff bedeutet, enthalten.
8. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe weitere Kraftstoffdetergenzien, Vereisungsverhinderer, Korrosionsinhibitoren und/oder Antioxydantien enthalten.

Claims

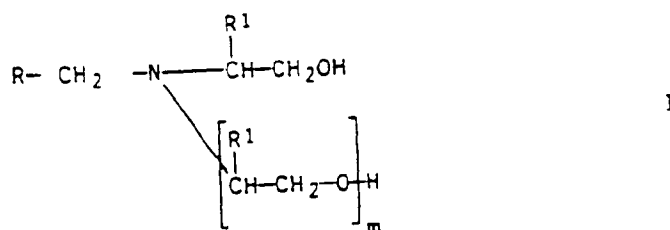
1. Gasoline engine fuels containing from 50 to 5000 ppm each of
 - (A) a motor fuel detergent and
 - (B) a dispersant of the general formula I



where R is a polyisobutyl radical having a molecular weight from 800 to 1500, R¹ is hydrogen, methyl or ethyl, and m is 0 or 1, said dispersant having been prepared by hydroformylation of a polyisobutene R', reductive amination and reaction with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide in the presence of water, R' being the olefin which has one hydrogen atom fewer than the radical R.

2. Fuels as claimed in claim 1, wherein the detergent (A) has been selected from the group consisting of polyisobutylamines, ethylenediamine tetraacetamides, ethylenediamine tetraacetimides and polyether amines.

3. Fuels as claimed in claim 1, wherein R¹ in the compound of the formula I is hydrogen.
4. Fuels as claimed in claim 1 comprising further motor fuel detergents, anti-icing agents, corrosion inhibitors and/or antioxidants.
5. The use in gasoline engine fuels of from 50 to 5000 ppm each of
 - (A) a motor fuel detergent and
 - (B) a dispersant of the general formula I

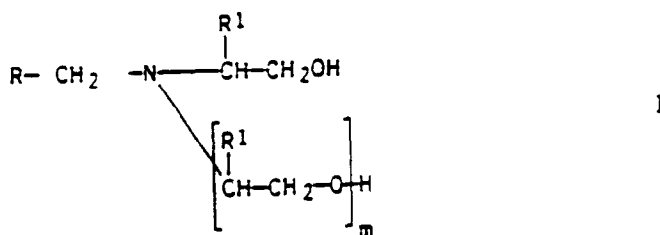


where R is a polyisobutyl radical having a molecular weight from 800 to 1500, R¹ is hydrogen, methyl or ethyl, and m is 0 or 1, said dispersant having been prepared by hydroformylation of a polyisobutene R', reductive amination and reaction with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide in the presence of water, R' being the olefin which has one hydrogen atom fewer than the radical R.

6. A use as claimed in claim 5, wherefor the detergent (A) has been selected from the group consisting of polyisobutylamines, ethylenediamine tetraacetamides, ethylenediamine tetraacetimides and polyether amines.
7. A use as claimed in claim 5, wherefor the fuels contain a compound of formula I where R¹ is hydrogen.
8. A use as claimed in claim 5, wherefor the fuels comprise further motor fuel detergents, anti-icing agents, corrosion inhibitors and/or antioxidants.

Revendications

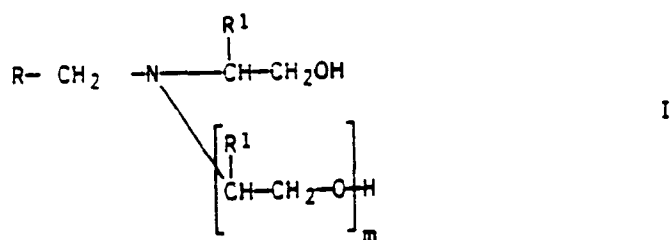
1. Carburants pour moteurs à allumage par étincelle, contenant 50 à 5000 ppm de chacun
 - (A) d'un détergent pour carburant et
 - (B) d'un dispersant de formule générale I



dans laquelle R représente un reste polyisobutyle ayant un poids moléculaire de 800 à 1500, R¹ représente un atome d'hydrogène ou un reste méthyle ou éthyle, m est mis pour le nombre 0 ou 1, qui est préparé par hydroformylation d'un polyisobutène R', amination hydrogénante et réaction avec de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou de l'oxyde de butylène en présence d'eau, R' représentant l'oléfine qui est plus pauvre d'un atome d'hydrogène par rapport au reste R.

2. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que le détergent (A) est choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylamines, les amides et/ou imides d'acide éthylènediaminetétraacétique, ainsi que les polyétheramines.

3. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent un composé de formule I dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène.
4. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent d'autres détergents pour carburants, des antigivrants, des inhibiteurs de corrosion et/ou des antioxydants.
5. Utilisation, dans des carburants pour moteurs à allumage par étincelle, de 50 à 5000 ppm de chacun
 - (A) d'un détergent pour carburant et
 - (B) d'un dispersant de formule générale I



dans laquelle R représente un reste polyisobutyle ayant un poids moléculaire de 800 à 1500, R¹ représente un atome d'hydrogène ou un reste méthyle ou éthyle, m est mis pour le nombre 0 ou 1, qui est préparé par hydroformylation d'un polyisobutène R', amination hydrogénante et réaction avec de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou de l'oxyde de butylène en présence d'eau, R' représentant l'oléfine qui est plus pauvre d'un atome d'hydrogène par rapport au reste R.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que le détergent (A) est choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylamines, les amides et/ou imides d'acide éthylènediaminetétraacétique, ainsi que les polyétheramines.
7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les carburants contiennent un composé de formule I dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène.
8. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les carburants contiennent d'autres détergents pour carburants, des antigivrants, des inhibiteurs de corrosion et/ou des antioxydants.