

(19)



(11)

EP 1 967 568 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

10.09.2008 Patentblatt 2008/37

(51) Int Cl.:

C10L 1/198 (2006.01)

C10L 1/2383 (2006.01)

C10L 1/2387 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07103216.3**

(22) Anmeldetag: **28.02.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **BASF SE**

67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Jörn, Karl Dr.**

Beijing 100020 (CN)

(54) **Polyisobutylbernsteinsäureanhydridderivate als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen**

(57) Schutz von Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, vor Korrosion, indem man dem Kraftstoff geringe Mengen mindestens eines Derivates eines Polyisobutylbernsteinsäureanhy-

drids, welches wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweist, zusetzt.

EP 1 967 568 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Schutz von Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, vor Korrosion. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von bestimmten Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivaten als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen.

[0002] In Lagerbehältern und Leitungen für flüssige Kraftstoffe, welche im wesentlichen Kohlenwasserstoffgemische darstellen, treten aufgrund von Feuchtigkeitsspuren oder lokaler Wasserabscheidung häufig Korrosionserscheinungen bei den genannten Vorrichtungen, welche meist aus Eisen oder Stahl gefertigt sind, auf. Ähnliche unerwünschte Korrosionserscheinungen findet man auch in den Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die mit diesen Kraftstoffen betrieben werden.

[0003] Aus der EP-A 0 167 358 (1) ist bekannt, dass Kraftstoffe wie Ottokraftstoffe, Diesellokraftstoffe oder Flugzeugbenzine, die Korrosionsinhibitoren aus Monoalkenylbernsteinsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkenylgruppe wie Dodecenylbernsteinsäure und aliphatischen und cycloaliphatischen sekundären oder tertiären Aminen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wie N,N-Dimethylcyclohexylamin, Triethanolamin oder Morpholin enthalten, Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit diesen Kraftstoff stehen, einen gewissen Schutz gegen Korrosion bieten. Die korrosionsinhibierende Wirkung ist jedoch noch verbesserungsbedürftig.

[0004] In der EP-A 0 839 840 (2) wird die Verwendung von Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäureimiden in Schmierölen für Dieselmotoren zum Schutz vor Korrosion oder Verschleiß von Motorenteilen durch die korrodierende Wirkung von bei der Verbrennung erzeugten Schwefeloxiden beschrieben. Derartige Alkenylbernsteinsäureimide können beispielsweise aus Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 für den Polyisobutyl-Rest und Tetraäthylenpentaamin oder Pentaäthylenhexamin gebildet werden.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen verbesserten Korrosionsschutz für Lagerbehälter, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, bereitzustellen. Dabei soll insbesondere die Menge an benötigtem Korrosionsschutzmittel klein gehalten werden.

[0006] Demgemäß wurde ein Verfahren zum Schutz von Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, vor Korrosion gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man dem Kraftstoff geringe Mengen mindestens eines Derivates eines Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids, welches wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweist, zusetzt.

[0007] Unter Lagerbehälter sollen im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere die Kraftstoffvorrattanks in den Raffinerien, an den Tankstellen und in den mit dem Kraftstoff betriebenen Fahrzeugen oder Maschinen sowie die Kraftstoff-Transportbehälter auf Lastkraftwagen und Eisenbahnfahrzeugen verstanden werden. Leitungen sind vornehmlich die Zuführungsleitungen zu den Zapfsäulen in den Tankstellen, die Zapfsäulen und Zapfeinrichtungen in den Tankstellen selbst sowie Zuführungsleitungen zu den mit dem Kraftstoff betriebenen Verbrennungsmotoren. Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren sind beispielsweise Vergasereinrichtungen und Einspritzpumpen, welche deutlich unterhalb der Temperaturen der Verbrennungszone des Kraftstoffes im Motor betrieben werden. Die genannten Vorrichtungen und Aggregate sind in der Regel aus korrosionsempfindlichen Metallen wie Eisen oder Stahllegierungen aufgebaut.

[0008] Die Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate werden in der Regel dem Kraftstoff in einer Menge von 5 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise 7 bis 2500 Gew.-ppm, insbesondere 10 bis 1000 Gew.-ppm, vor allem 20 bis 500 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt 25 bis 300 Gew.-ppm, zugesetzt, wobei sich diese Dosierungsangaben auf die Gesamtmenge aller zugesetzten Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate beziehen. Bei einigen Kraftstoffsorten und -chargen oder bei einigen speziellen Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivaten kann die Ansprechsschwelle, ab der der gewünschte korrosionsinhibierende Effekt erst erkennbar wird, relativ hoch liegen, beispielsweise kann sie über 50 Gew.-ppm, über 100 Gew.-ppm oder über 150 Gew.-ppm liegen.

[0009] Die Bestimmung der Korrosionseigenschaften eines Kraftstoffes in Hinblick auf die Einwirkung auf bestimmte Metalle bei niedrigen Temperaturen wird üblicherweise gemäß der Normvorschrift ASTM D 665 A oder B vorgenommen. Hierbei der Kraftstoff mit destilliertem Wasser (Variante ASTM D 655 A) oder mit synthetischem Seewasser (Variante ASTM D 655 B) bei erhöhter Temperatur für eine bestimmte Zeit gerührt und die korrodierende Wirkung (Rostbildung) wird an einem in diese Mischung getauchten Stahlfinger bestimmt.

[0010] Für die Bereitstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate werden diese normalerweise aus entsprechenden Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden erzeugt; letztere wiederum werden vorzugsweise durch thermische Umsetzung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Polyisobutenen erhalten, wobei sich hierfür insbesondere hochreaktive Polyisobutene - also solche mit einem hohen Gehalt an terminalen Vinyliden-Doppelbindungen, insbesondere mit wenigstens 65 Mol-%, vor allem mit wenigstens 75 Mol-% an terminalen Vinyliden-Doppelbindungen - eignen.

[0011] Die Polyisobutene werden hierfür in an sich bekannter Weise mit der Maleinsäure bzw. dem Maleinsäurean-

hydrid umgesetzt. Das Mol-Verhältnis von Polyisobutenen zu Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid beträgt dabei beispielsweise 1 : 3 bis 1 : 0,95, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 0,98, insbesondere 1 : 1,3 bis 1 : 0,99, vor allem 1 : 1,1 bis 1 : 1, d.h. es liegt im Reaktionsmedium meist ein deutlicher oder ein leichter Überschuß an Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid vor. Überschüssige unumgesetzte Maleinsäure bzw. überschüssiges unumgesetztes Maleinsäureanhydrid können im Bedarfsfall nach beendeter Umsetzung extraktiv oder destillativ, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Im Idealfall wird die Umsetzung aufgrund der nahezu vollständig verlaufende Umsetzung in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis beider Reaktionspartner durchgeführt.

[0012] Die thermische Umsetzung der Polyisobutene mit der Maleinsäure bzw. dem Maleinsäureanhydrid wird in der Regel bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 100 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 130 bis 270°C, insbesondere im Bereich von 150 bis 250°C, vor allem im Bereich von 160 bis 220°C, durchgeführt. Die Reaktionszeit liegt üblicherweise bei 50 Minuten bis 20 Stunden und vorzugsweise bei 1 bis 6 Stunden.

[0013] Die thermische Umsetzung der Polyisobutene mit der Maleinsäure bzw. dem Maleinsäureanhydrid wird in der Regel unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Allerdings kann der Umsetzungsgrad in Gegenwart von Luftsauerstoff oder wenigen ppm Halogen wie Brom höher liegen als unter Inert-Bedingungen. Vorzugsweise wird die Umsetzung jedoch mit entsprechend gereinigten Edukten in einer Inertgas-Atmosphäre, z.B. unter getrocknetem Stickstoff, durchgeführt, da man dann aufgrund der geringeren Bildung von Nebenprodukten normalerweise auf einen anschließenden Filtrationsschritt verzichten kann.

[0014] Gewünschtenfalls kann die thermische Umsetzung der Polyisobutene mit der Maleinsäure bzw. dem Maleinsäureanhydrid in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel durchgeführt werden, beispielsweise um eine geeignete Viskosität des Reaktionsmediums einzustellen oder um Kristallisation von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid an kälteren Stellen des Reaktors zu vermeiden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe und Gemische hieraus, z.B. Naphtha, Petroleum oder Paraffine mit einem Siedepunkt oberhalb der Reaktionstemperatur, weiterhin aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Isopropylbenzol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzole, Ether wie Dimethyldiglykol oder Diethyldiglykol sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel. Auch die Verfahrensprodukte selbst kommen als Lösungsmittel in Betracht. Prinzipiell kann die Umsetzung jedoch auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden.

[0015] Gewünschtenfalls kann die thermische Umsetzung der Polyisobutene mit der Maleinsäure bzw. dem Maleinsäureanhydrid in Anwesenheit mindestens einer Carbonsäure als Katalysator durchgeführt werden. Als Carbonsäuren kommen hierfür insbesondere aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in Betracht, z.B. Oxalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure (im Falle des alleinigen Einsatzes von Maleinsäureanhydrid als Edukt) oder Adipinsäure. Die genannten Dicarbonsäuren können dem Reaktionsansatz direkt zugesetzt werden; im Falle von Maleinsäure kann diese auch durch Zugabe entsprechender Mengen Wasser aus Maleinsäureanhydrid unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden. Die Mengen an Katalysator betragen hierbei in der Regel 1 bis 10 Mol-%, insbesondere 3 bis 8 Mol-%, jeweils bezogen auf eingesetztes Polyisobuten.

[0016] Die hochreaktiven Polyisobutene und Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid können vor der Reaktion vermischt und durch Erhitzen auf die Reaktionstemperatur umgesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform kann nur ein Teil der Maleinsäure bzw. des Maleinsäureanhydrids vorgelegt und der verbleibende Teil der Reaktionsmischung bei Reaktionstemperatur so zugesetzt werden, dass immer eine homogene Phase im Reaktor vorliegt. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Verfahrensprodukt in an sich bekannter Weise aufgearbeitet, im allgemeinen werden hierzu alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der Destillationsrückstand wird isoliert. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutylbernsteinsäureanhydride fallend teerfrei oder weitgehend teerfrei an, was in der Regel eine Weiterverarbeitung dieser Produkte ohne weitere Reinigungsmaßnahmen erlaubt.

[0017] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polyisobutylbernsteinsäureanhydride insbesondere aus hochreaktiven Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von ca. 450 bis über 10.000 herstellen. Derartige hochreaktive Polyisobutene haben in der Regel eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung, d.h. eine niedrige Polydispersität ($PDI = M_w/M_n$) üblicherweise im Bereich von 1,0 bis 3,0.

[0018] Hochreaktive Polyisobutene als Edukte sind ganz oder überwiegend aus Isobuten-Einheiten aufgebaut. Bestehen sie zu 98 bis 100 Mol-% aus Isobuten-Einheiten, liegen Isobuten-Homopolymere vor. Es können jedoch auch bis zu 20 Mol-% 1-Buten-Einheiten in den Polymerstrang mit eingebaut sein, ohne dass sich dadurch die Eigenschaften des hochreaktiven Polyisobutens wesentlich ändern. Weiterhin können bis zu 5 Mol-% weiterer olefinisch ungesättigter C_4 -Monomere wie 2-Butene oder Butadiene als Einheiten mit eingebaut sein, ohne dass sich dadurch die Eigenschaften des hochreaktiven Polyisobutens grundlegend ändern.

[0019] Vorzugsweise weist der Polyisobutyl-Rest am Bernsteinsäure-Gerüst für die vorliegende Erfindung ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 2300, insbesondere von 550 bis 1500, auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der Polyisobutyl-Rest dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 800 bis 1300, insbesondere von 900 bis 1100, auf. In einer besonders bevorzugten alternativen Ausführungsform weist der Polyisobutyl-Rest dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 550 bis 800, insbesondere von 650 bis 750, auf.

[0020] Ganz besonders bevorzugt setzt man dem Kraftstoff 5 bis 400 Gew.-ppm, insbesondere 10 bis 300 Gew.-ppm, vor allem 20 bis 200 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt 25 bis 150 Gew.-ppm, mindestens eines solcher Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate zu, in denen der Polyisobutyl-Rest ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 550 bis 800, insbesondere von 650 bis 750, aufweist.

[0021] Polyisobutylbernsteinsäureanhydride können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit Aminen, Alkoholen oder Aminoalkoholen üblicherweise unter Wasserabspaltung in die genannten Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate, welche wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweisen, übergeführt werden. Bei diesen Derivaten handelt es sich meistens um Halbamide, Amide, Imide, Ester oder gemischte Amid-Ester der Polyisobutylbernsteinsäuren. Imide sind hierbei besonders von Interesse. Bei Einsatz von Aminen oder Aminoalkoholen kann die zweite nicht amidierte oder veresterte Carboxylgruppe in den Derivaten auch in Form der entsprechenden Ammoniumcarboxylate vorliegen.

[0022] Bei Aminen als Umsetzungspartner handelt es sich vorzugsweise um prinzipiell zur Imidbildung befähigte Verbindungen, also neben Ammoniak um Verbindungen mit einer oder mehreren primären oder sekundären Aminogruppen. Es können mono- oder dialiphatische Amine, cycloaliphatische Amine oder aromatische Amine eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind Polyamine, insbesondere aliphatische Polyamine mit 2 bis 10, vor allem 2 bis 6 Stickstoffatomen, mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe. Diese aliphatischen Polyamine tragen Alkylengruppen wie Ethylen, 1,2-Propylen oder 2,2-Dimethylpropylen.

[0023] Besonders gute Resultate erreicht man bei der vorliegenden Erfindung, wenn das eingesetzte mindestens eine Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivat ein Umsetzungsprodukt des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids mit einem aliphatischen Polyamin mit 2 bis 10, vor allem mit 2 bis 6 Stickstoffatomen, wovon mindestens eines Bestandteil einer primären Aminogruppe ist, darstellt. Beispiele für solche Verbindungen sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin und N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin. Die Umsetzungsprodukte des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids mit den genannten aliphatischen Polyaminen mit 2 bis 10 Stickstoffatomen, wovon mindestens eines Bestandteil einer primären Aminogruppe ist, weisen in der Regel Imid-Strukturen auf.

[0024] Weitere zur Umsetzung mit den Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden geeignete Polyamine sind beispielsweise auch N-Amino-C₁-C₆-alkyl-piperazine wie 4-(2-Aminoethyl)-piperazin.

[0025] Ebenfalls zur Umsetzung mit den Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden geeignete Amine sind beispielsweise Monoalkylamine und Alkylenamine, in denen die Alkyl- oder Alkylenreste durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind die gegebenenfalls auch Hydroxylgruppen und/oder weitere Aminogruppen aufweisen können, z.B. 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol oder N-(2-Aminoethyl)ethanolamin.

[0026] Als zur Umsetzung mit den Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden geeignete Alkohole sind beispielsweise Di- oder Polyole mit vorzugsweise 2 bis 5 Hydroxylgruppen, z.B. Ethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate dieser Di- oder Polyole.

[0027] Zur Umsetzung mit den Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden geeignete Aminoalkohole sind beispielsweise Alkanolamine wie Ethanolamin und 3-Aminopropanol.

[0028] Zur Umsetzung mit den Polyisobutylbernsteinsäureanhydriden geeignet sind auch ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate der genannten Amine und Aminoalkohole.

[0029] Das Molverhältnis von Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid zu den genannten Aminen, Alkoholen oder Aminoalkoholen liegt bei der Umsetzung in der Regel im Bereich von 0,4 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise 0,5 : 1 bis 3 : 1. Bei Verbindungen mit nur einer primären oder sekundären Aminogruppe wird man häufig wenigstens äquimolare Mengen an Amin einsetzen.

[0030] Bei Verwendung von primären Aminen können sich durch Reaktion mit der Maleinsäureanhydrid-Gruppierung Amid- und/oder Imid-Strukturen bilden, wobei die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt werden, dass sich Imid-Strukturen ausbilden, da die dabei erhaltenen Produkte aufgrund ihrer besseren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind.

[0031] Amine mit zwei Aminogruppen, vorzugsweise mit zwei primären Aminogruppen, sind auch zur Ausbildung von entsprechenden Bisamiden bzw. Bisimiden in der Lage. Vorzugsweise wird man zur Herstellung der Bisimide das Amin in etwa der hierzu notwendigen Stöchiometrie einsetzen. Üblicherweise setzt man hierbei diese Diamine in einer Menge von weniger als 1 Mol, insbesondere in einer Menge von 0,3 bis 0,95 Mol, vor allem in einer Menge von 0,4 bis 0,9 Mol je Mol des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids ein.

[0032] Die Umsetzung des Polyisobutenbernsteinsäureanhydrids mit den genannten Aminen, Alkoholen bzw. Aminoalkoholen wird je nach Reaktivität der ausgewählten Reaktionspartner normalerweise bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 300°C, insbesondere im Bereich von 50 bis 200°C, vor allem im Bereich von 70 bis 170°C, gegebenenfalls unter Verwendung eines üblichen Amidierungskatalysators, durchgeführt. Überschüssiges Amin bzw. überschüssiger Alkohol oder Aminoalkohol kann gegebenenfalls nach beendeter Umsetzung extraktiv oder destillativ, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Vorzugsweise führt man die Reaktion bis zu einem Umsatz der Komponenten von wenigstens 90,

insbesondere 95 %, durch (jeweils bezogen auf die im Unterschluß eingesetzte Komponente), wobei der Reaktionsfortschritt anhand der Wasserbildung mittels üblicher analytischer Methoden verfolgt werden kann, beispielsweise über die Säurezahl. Die Bildung von Verbindungen mit Imid-Struktur aus solchen mit Amid-Struktur lässt sich mittels Infrarot-Spektroskopie verfolgen.

[0033] Die beschriebenen Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate können in ihrer Funktion als Korrosionsinhibitoren im Sinne der vorliegenden Erfindung in allen üblichen flüssigen Kraftstoff eingesetzt werden. Insbesondere eignen sie sich jedoch zum diesbezüglichen Einsatz in Ottokraftstoffen und vor allem in Mitteldestillat-Kraftstoffen.

[0034] Als Ottokraftstoffe kommen alle handelsüblichen Ottokraftstoffzusammensetzungen in Betracht. Als typischer Vertreter soll hier der marktübliche Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 genannt werden. Weiterhin sind auch Ottokraftstoffzusammensetzungen der Spezifikation gemäß WO 00/47698 mögliche Einsatzgebiete für die vorliegende Erfindung.

[0035] Als Mitteldestillat-Kraftstoffe kommen alle handelsüblichen Dieseldieselkraftstoff- und Heizölzusammensetzungen in Betracht. Bei Dieseldieselkraftstoffen handelt es sich üblicherweise um Erdölraffinate, die in der Regel einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra low sulfur diesel" oder "City diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieseldieselkraftstoffen, deren Hauptbestandteile längerkettige Paraffine darstellen, sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ["gas to liquid" (GTL) Kraftstoffe] erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieseldieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen wie Biodiesel oder Bioethanol. Von besonderem Interesse sind gegenwärtig Dieseldieselkraftstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel. Dieseldieselkraftstoffe können auch Wasser, z.B. in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, enthalten, beispielsweise in Form von Diesel-Wasser-Mikroemulsionen oder als sogenannter "White Diesel".

[0036] Bei Heizölen handelt es sich beispielsweise um schwefelarme oder schwefelreiche Erdölraffinate oder um Stein- oder Braunkohledestillate, die üblicherweise einen Siedebereich von 150 bis 400°C aufweisen. Bei Heizölen kann es sich um Standard-Heizöl gemäß DIN 51603-1 handeln, das einen Schwefelgehalt von 0,005 bis 0,2 Gew.-% besitzt, oder es handelt sich um schwefelarme Heizöle mit einem Schwefelgehalt von 0 bis 0,005 Gew.-%. Als Beispiele für Heizöl sei insbesondere Heizöl für häusliche Ölfeuerungsanlagen oder Heizöl EL genannt.

[0037] Die beschriebenen korrosionsinhibierenden Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate können entweder dem jeweiligen Grundkraftstoff, insbesondere dem Otto- oder dem Dieseldieselkraftstoff, allein oder vorzugsweise als Bestandteil von Kraftstoffadditiv-Paketen, z.B. den sogenannten Gasoline- oder Diesel-Performance-Paketen, zugesetzt werden. Solche Additivpakete werden dem Kraftstoff vor Abgabe an den Endverbraucher zugesetzt. Derartige Pakete stellen Kraftstoffadditiv-Konzentrate dar und enthalten hierfür übliche Kraftstoffadditive in hierbei üblichen Mengen. Dies sind in der Regel neben Lösungsmitteln noch eine Reihe weiterer Komponenten als Coadditive, beispielsweise Additive mit Detergenswirkung, Trägeröle, Kaltfließverbesserer, weitere Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Lösungsvermittler, Marker und/oder Farbstoffe in den hierfür üblichen Mengen. Die beschriebenen Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate weisen in der Regel selbst Detergenswirkung auf; selbstverständlich können sie in den Kraftstoffzusammensetzungen zusammen mit anderen Additiven mit Detergenswirkung eingesetzt werden, wobei in diesem Fall der Anteil der beschriebenen Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate an der Gesamtmenge an Additiven mit Detergenswirkung in der Regel wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

[0038] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivaten, welche wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweisen, als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen zum Schutz von Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, vor Korrosion.

[0039] Mit dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren ist eine effektiverer Korrosionsschutz für Lagerbehälter, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, zu erreichen als mit den bekannten Mittel des Standes der Technik. Zur Erreichung des durch die Industrie geforderten Grades an Korrosionsschutz benötigt man in der Regel deutlich geringere Mengen der beschriebenen Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate als bei den üblicherweise verwendeten Korrosionsschutzmitteln.

[0040] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiele

[0041] Korrosionstests wurden analog zur Normvorschrift ASTM D 665 B durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 300 ml

EP 1 967 568 A1

eines handelsüblichen Dieselmotorkraftstoffes (Chargenbezeichnung: RF-93-T-95), der außer den unten angegebenen Menge an Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivat ("PIBSI") keine weiteren Additive enthielt, mit 30 ml synthetischem Seewasser versetzt und bei 60°C 24 Stunden lang gerührt. Ein zylindrischer Stahlfinger tauchte dabei komplett in die Mischung ein. Nach Versuchsende wurde der Grad der Verrostung des Stahlfingers durch die "NACE"-Einstufung gemäß der oben genannten Normvorschrift bewertet. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

5

	Versuch Nr.	PIBSI	Konzentration an PIBSI [Gew.-ppm]	Bewertung (NACE-Stufe)
	Blindversuch	-	0	E
10	1	A	145	E
	2	A	190	C
	3	A	280	B
	4	B	145	B

15

[0042] Die "NACE"-Einstufungen geben den Prozentsatz der verrosteten Fläche an und werden visuell bestimmt:

20

A	verrostete Fläche: 0 %
B++	verrostete Fläche: 0,1 % oder weniger
B+	verrostete Fläche: 0,1 bis 5 %
B	verrostete Fläche: 5 bis 25 %
C	verrostete Fläche: 25 bis 50 %
D	verrostete Fläche: 50 bis 75 %
E	verrostete Fläche: 75 bis 100 %

25

[0043] PIBSI "A" ist ein aus Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid, dessen Polyisobutyl-Rest ein M_n von 1000 aufweist, und Tetraethylenpentamin hergestelltes Polyisobutylbernsteinsäure-imid.

30

[0044] PIBSI "B" ist ein aus Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid, dessen Polyisobutyl-Rest ein M_n von 700 aufweist, und Tetraethylenpentamin hergestelltes Polyisobutylbernsteinsäure-imid.

[0045] Man erkennt an den Ergebnissen der Versuche 3 und 4, dass ein Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivat mit einem Polyisobutyl-Rest, der ein M_n von 700 aufweist, in deutlich geringeren Konzentration die gleiche korrosionsinhibierende Wirkung entfaltet als ein entsprechendes Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivat mit einem Polyisobutyl-Rest, der ein M_n von 1000 aufweist.

35

Patentansprüche

40

1. Verfahren zum Schutz von Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, vor Korrosion, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dem Kraftstoff geringe Mengen mindestens eines Derivates eines Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids, welches wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweist, zusetzt.

45

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dem Kraftstoff 5 bis 5000 Gew.-ppm der Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate zusetzt.

50

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyisobutyl-Rest ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 2.300 aufweist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dem Kraftstoff 5 bis 400 Gew.-ppm mindestens eines solcher Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate zusetzt, in denen der Polyisobutyl-Rest ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 550 bis 800 aufweist.

55

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivat ein Umsetzungsprodukt des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids mit einem aliphatischen Polyamin mit 2 bis 10 Stickstoffatomen, wovon mindestens eines Bestandteil einer primären Aminogruppe ist, darstellt.

EP 1 967 568 A1

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die korrosionsinhibierenden Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivate Bestandteil eines dem Kraftstoff vor Abgabe an den Endverbraucher zugesetzten Additivpaketes sind, welches die hierfür üblichen Kraftstoffadditive in den hierbei üblichen Mengen enthält.

5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff ein Mitteldestillat-Kraftstoff ist.

10 8. Verwendung von Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid-Derivaten, welche wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Iminogruppe und/oder eine Hydroxylgruppe aufweisen, als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen zum Schutz von Lagerbehältern, Leitungen und Kraftstoffzuführungsvorrichtungen in Verbrennungsmotoren, die im Kontakt mit Kraftstoff stehen, vor Korrosion.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 10 3216

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 6 083 287 A (GERMANAUD LAURENT [FR] ET AL) 4. Juli 2000 (2000-07-04)	1-3,5-8	INV. C10L1/198 C10L1/2383 C10L1/2387 C10L10/04
A	* das ganze Dokument *	1,4	
X	US 5 254 138 A (KUREK PAUL R [US]) 19. Oktober 1993 (1993-10-19)	1-3,5-8	
A	* Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 27 * * Spalte 7, Zeile 30 - Zeile 50 * * Spalte 11, Zeile 19 - Zeile 31 * * Beispiele I-IV,VI,VII * * Tabelle * * Ansprüche 1,2,4-7 *	1,4	
X	US 4 531 948 A (KNAPP GORDON G [US]) 30. Juli 1985 (1985-07-30)	1-6,8	
A	US 4 396 399 A (KAUFMAN BENJAMIN J ET AL) 2. August 1983 (1983-08-02)	1-8	
	* Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 15 * * Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 60 * * Spalte 6, Zeile 44 - Spalte 7, Zeile 2 * * Ansprüche *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
München		25. Juli 2007	
		Prüfer	
		Keipert, Olaf	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 10 3216

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-07-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6083287	A	04-07-2000	AT 214085 T 15-03-2002
			BR 9713201 A 04-04-2000
			CA 2266522 A1 26-03-1998
			DE 69710913 D1 11-04-2002
			DE 69710913 T2 31-10-2002
			DK 938535 T3 24-06-2002
			EP 0938535 A1 01-09-1999
			ES 2170386 T3 01-08-2002
			FR 2753455 A1 20-03-1998
			WO 9812283 A1 26-03-1998
			HU 9903777 A2 28-04-2000
			JP 3763584 B2 05-04-2006
			JP 2001503081 T 06-03-2001
			KR 20000036209 A 26-06-2000
			PT 938535 T 30-08-2002
			RU 2165448 C2 20-04-2001
US 5254138	A	19-10-1993	KEINE
US 4531948	A	30-07-1985	KEINE
US 4396399	A	02-08-1983	KEINE

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 01673581 A [0003]
- EP 08398402 A [0004]
- WO 0047698 A [0034]