



(11)

EP 3 609 986 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.10.2022 Patentblatt 2022/41

(21) Anmeldenummer: **18720112.4**

(22) Anmeldetag: **03.04.2018**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C10L 1/222 ^(2006.01) **C10L 1/2387** ^(2006.01)
C10L 10/06 ^(2006.01) **C10L 1/198** ^(2006.01)
C10L 1/224 ^(2006.01) **C10L 1/182** ^(2006.01)
C10L 1/238 ^(2006.01) **C10L 1/2383** ^(2006.01)
C10L 10/04 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C10L 10/06; C10L 1/2225; C10L 1/238;
C10L 1/2387; C10L 10/04; C10L 1/1824;
C10L 1/1985; C10L 1/224; C10L 1/2383;
C10L 2200/0423; C10L 2270/023

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2018/058398

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2018/188982 (18.10.2018 Gazette 2018/42)

(54) **ALKOXYLIERTE AMINE ALS KRAFTSTOFFADDITIVE**

ALKOXYLATED AMINES AS FUEL ADDITIVE

DES AMINES ALCOXYLÉES POUR ADDITIFS DE CARBURANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **11.04.2017 EP 17165955**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.2020 Patentblatt 2020/08

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Erfinder:

- **HANSCH, Markus**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **MEZGER, Jochen**
67056 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**

BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 0 310 875 EP-A1- 0 905 217
WO-A1-03/027211 WO-A1-2008/115939
DE-A1- 10 316 871

- **DAVID C. ARTERS ET AL: "The Effect on Vehicle Performance of Injector Deposits in a Direct Injection Gasoline Engine", SAE TECHNICAL PAPER SERIES, Bd. 1, 19. Juni 2000 (2000-06-19), Seiten 776-5760, XP055375064, US ISSN: 0148-7191, DOI: 10.4271/2000-01-2021**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 609 986 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt alkoxylierte Amine als Kraftstoffadditive zur Verringerung von Injektorablagerungen in direkteinspritzenden Benzinmotoren.

[0002] Aus EP 700985 A1 ist bekannt, butoxylierte Polyetheramine von Mono- oder Polyaminen als Additive in Kraftstoffen für Ottomotoren zu verwenden. Die Polyetheramine zeigen eine Verringerung von Ablagerungen an den Einlaßventilen. Die Herstellung der Polyetheramine erfolgt durch Butoxylierung von Alkanolen gefolgt von reduktiver Aminierung der erhaltenen Produkte mit Mono- oder Polyaminen. Die Polyetheramine tragen daher keine freien Hydroxygruppen, sondern alkylgekappte Butylenoxiddketten.

[0003] Aus WO 2011/076949 ist die Verwendung gemischt ethoxylierter/propoxylierter Polyetheramine von Monoaminen in alkoholhaltigen Ottokraftstoffen zur Verbesserung von Kraftstoffverbrauch und/oder Verringerung von Ablagerungen an Einlaßventilen und/oder Einspritzdüse bekannt.

[0004] Aus DE 10316871 A1 und EP 310875 A1 ist es bekannt, Polyetheramine wie Tridecanol- oder Isotridecanol propoxylat und/oder-butoxylat Ammoniak Umsetzungsprodukte in Kraftstoffen einzusetzen.

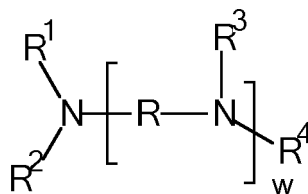
[0005] D. C. Arters et al., SAE Tech Paper Ser 2000, International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Paris, France, June 19-22, 2000 beschreiben generisch die Verwendung von Polyisobutenamin-enthaltenden Zusammensetzungen sowie von unspezifiziertem Polyetheramin in verschiedenen Kraftstoffen und Anwendungen ohne die eingesetzten Komponenten zu charakterisieren.

[0006] EP 905217 A beschreibt den Einsatz von Ethergruppen-enthaltenden Verbindungen in Benzin für direkteinspritzende Ottomotoren zur Verringerung von Emissionen. Zur weiteren Reduzierung von Injektorablagerungen oder Brennkammerablagerungen sollten dem Kraftstoff Polyalkylamine oder Polyetheramine beigemischt werden.

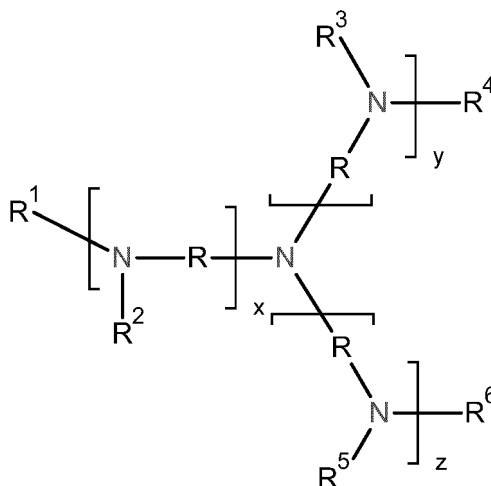
[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, mit denen in direkteinspritzenden Ottomotoren die Bildung von Ablagerungen an Einspritzdüsen vermieden oder verringert und/oder bestehende Ablagerungen entfernt werden können.

[0008] Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von Verbindungen (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Formel (I)



und Formel (II)



worin

R einen zweibindigen organischen Rest, bevorzugt einen 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen einbindigen organischen Rest oder einen Rest $[-X_i]_n-H$ oder R¹ und R² gemeinsam und zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bilden können, bevorzugt Wasserstoff, einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest oder einen Rest $[-X_i]_n-H$,

w eine positive ganze Zahl und

x, y und z unabhängig voneinander Null oder eine positive ganze Zahl

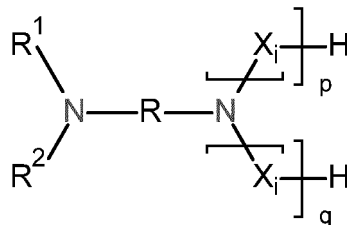
bedeuten,

- worin n eine positive ganze Zahl bedeutet, und
- worin jedes X_i für i = 1 bis n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O- und -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O- und -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O- und -CH(C₂H₅)-CH₂-O-, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, mit der Maßgabe, daß
- die Summe aus x, y und z ungleich Null ist
- mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff ist und
- mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ einen Rest $[-X_i]_n-H$ darstellt,

in Ottokraftstoffen zur Vermeidung und/oder Verringerung der Bildung von Ablagerungen an Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren und/oder Entfernung und/oder Verringerung von bestehenden Ablagerungen an Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren.

[0009] Unter diesen sind die Verbindungen der Formel (I) bevorzugt.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform erfüllen die Verbindungen die Formel (III)



worin

R¹, R² und X_i die oben genannten Bedeutungen haben und

p und q unabhängig voneinander eine positive ganze Zahl bedeuten.

[0011] Darin bedeuten R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen einbindigen organischen Rest oder R¹ und R² können gemeinsam und zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bilden.

[0012] Bevorzugt einbindige organische Reste sind C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₂-Aryl oder einen Rest $[-X_i]_n-H$, besonders bevorzugt C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₂-Aryl oder einen Rest $[-X_i]_n-H$, ganz besonders bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl.

[0013] Bevorzugt sind R¹ und R² beide gleich und jeweils C₁- bis C₄-Alkyl und besonders bevorzugt Methyl.

[0014] Weiterhin ist es möglich, daß R¹ und R² gemeinsam und zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bilden, besonders einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring und besonders bevorzugt einen sechsgliedrigen Ring.

[0015] Dabei gilt die Maßgabe, mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 nicht Wasserstoff ist und mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 einen Rest $[-X_i]_n-H$ darstellt, bevorzugt sind mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ein Rest $[-X_i]_n-H$.

[0016] R bedeutet einen zweibindigen organischen Rest, bevorzugt einen 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, bevorzugt einen 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, besonders bevorzugt einen 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, ganz besonders bevorzugt einen 2 oder 3 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest und insbesondere einen 3 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest.

[0017] Bevorzugt ist R 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen oder 1,10-Decylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen und für Verbindungen der Formel (I) oder (III) insbesondere 1,3-Propylen und für Verbindungen der Formel (II) insbesondere 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen, speziell 1,2-Ethylen.

[0018] Ferner bedeutet w eine positive ganze Zahl, bevorzugt 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 und insbesondere 1.

[0019] Ferner bedeuten x, y und z unabhängig voneinander positive ganze Zahlen, bevorzugt 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 und insbesondere 1.

[0020] Dabei gilt die Maßgabe, daß die Summe aus x, y und z ungleich Null ist, bevorzugt ist die Summe aus x, y und z mindestens 2, besonders bevorzugt mindestens 3.

[0021] Bevorzugt ist die Summe aus x, y und z nicht größer als 10, besonders bevorzugt nicht größer als 8, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 6 und insbesondere nicht größer als 5.

[0022] Ferner ist jedes X_i für $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ und $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, und insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$.

[0023] Dabei ist zu beachten, daß in jeder in den Verbindungen vorkommende Kette $[-X_i]_n$ die Einheiten X_i statistisch verteilt sein können, so daß sowohl die Länge der Ketten als auch die Verteilung der Einheiten X_i innerhalb der Ketten verschieden sein kann.

[0024] Ferner bedeuten n, p und q unabhängig voneinander eine positive ganze Zahl von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 20 und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 15.

[0025] Die Summe aus p und q beträgt bevorzugt von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 5 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 30 und insbesondere von 12 bis 27.

[0026] Beispiele für C_1 - bis C_{20} -Alkyl sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl.

[0027] Beispiele für C_1 - bis C_{10} -Alkyl sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl und 2-Propylheptyl.

[0028] Beispiele für C_1 - bis C_4 -Alkyl sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl, bevorzugt Methyl, Ethyl und n-Butyl, besonders bevorzugt Methyl und Ethyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.

[0029] Beispiele für C_5 - bis C_{12} -Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl und Cyclohexyl, bevorzugt sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0030] Beispiele für C_6 - bis C_{12} -Aryl Phenyl, Toly, Ethylphenyl, Benzyl, Phenethyl, Xylyl und Naphthyl.

[0031] Folgende Verbindungen der Formel (I) stellen bevorzugte Ausführungsformen dar:

(Ia) R sei 1,2-Ethylen, w = 1, R^1 bis R^3 Methyl und R^4 eine Kette $[-X_i]_n-H$.

(Ib) R sei 1,2-Ethylen, w = 1, R^1 und R^2 Methyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$.

(Ic) R sei 1,2-Propylen, w = 1, R^1 und R^2 Methyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$.

(Id) R sei 1,3-Propylen, w = 1, R^1 und R^2 Methyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$.

(Ie) R sei 1,3-Propylen, w = 1, R^1 und R^2 Ethyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$.

(If) R sei 1,3-Propylen, w = 1, R^1 und R^2 n-Butyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$.

(Ig) R sei 1,2-Ethylen, w = 1, R^1 bis R^4 eine Kette $[-X_i]_n-H$.

[0032] Unter diesen sind Verbindungen (Id) besonders bevorzugt.

[0033] Folgende Verbindungen der Formel (II) sind bevorzugt:

(IIa) R sei 1,2-Ethylen, x und y 1, z = 0 und R¹ bis R⁴ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i-]_n-H$.
 (IIb) R sei 1,2-Propylen, x und y 1, z = 0 und R¹ bis R⁴ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i-]_n-H$.
 (IIc) R sei 1,3-Propylen, x und y 1, z = 0 und R¹ bis R⁴ jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i-]_n-H$ und R⁶ C₁- bis C₂₀-Alkyl.

[0034] Unter diesen sind Verbindungen (IIa) besonders bevorzugt.

[0035] Folgende Verbindungen der Formel (III) sind bevorzugt:

(IIIa) R sei 1,2-Ethylen und R¹ und R² Methyl
 (IIIb) R sei 1,2-Ethylen und R¹ und R² Ethyl
 (IIIc) R sei 1,2-Ethylen und R¹ und R² n-Butyl
 (IIId) R sei 1,2-Ethylen und R¹ und R² gemeinsam eine 1,4-Butylenkette
 (IIIe) R sei 1,2-Ethylen und R¹ und R² gemeinsam eine 1,5-Pentylenkette
 (IIIf) R sei 1,2-Ethylen und R¹ und R² gemeinsam eine 3-Oxa-1,5-pentylenkette

(IIIg) R sei 1,2-Propylen und R¹ und R² Methyl
 (IIIh) R sei 1,2-Propylen und R¹ und R² Ethyl
 (IIIi) R sei 1,2-Propylen und R¹ und R² n-Butyl
 (IIIj) R sei 1,2-Propylen und R¹ und R² gemeinsam eine 1,4-Butylenkette
 (IIIk) R sei 1,2-Propylen und R¹ und R² gemeinsam eine 1,5-Pentylenkette
 (IIIl) R sei 1,2-Propylen und R¹ und R² gemeinsam eine 3-Oxa-1,5-pentylenkette

(IIIIm) R sei 1,3-Propylen und R¹ und R² Methyl
 (IIIn) R sei 1,3-Propylen und R¹ und R² Ethyl
 (IIIo) R sei 1,3-Propylen und R¹ und R² n-Butyl
 (IIIp) R sei 1,3-Propylen und R¹ und R² gemeinsam eine 1,4-Butylenkette
 (IIIq) R sei 1,3-Propylen und R¹ und R² gemeinsam eine 1,5-Pentylenkette
 (IIIr) R sei 1,3-Propylen und R¹ und R² gemeinsam eine 3-Oxa-1,5-pentylenkette

[0036] Unter diesen sind Verbindungen (IIIg) besonders bevorzugt.

[0037] Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von 1,2-Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder 3-(Dimethylamino)propylamin, bevorzugt Diethylentriamin oder 3-(Dimethylamino)propylamin und besonders bevorzugt 3-(Dimethylamino)propylamin mit 10 bis 30, bevorzugt 12 bis 27 und besonders bevorzugt 15 bis 25 Äquivalenten Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid.

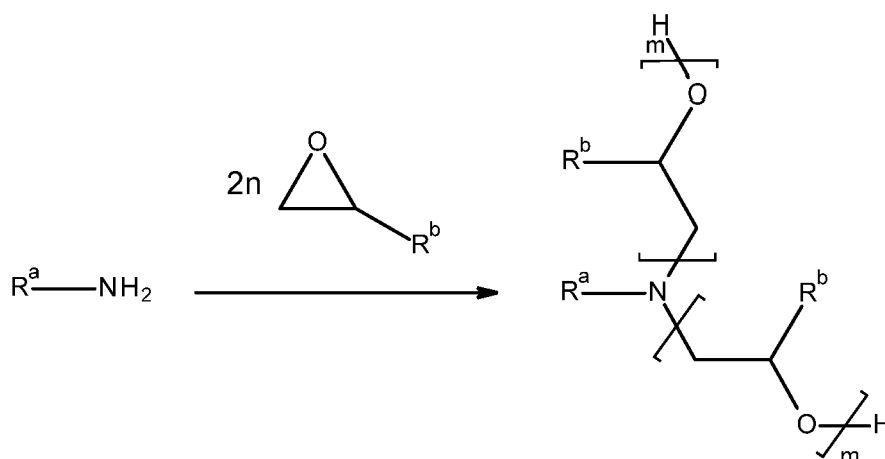
[0038] Die beschriebenen Verbindungen werden erfindungsgemäß verwendet, um beim Betrieb von direkteinspritzenden Ottomotoren mit Ottokraftstoffen die Bildung von Ablagerungen an direkteinspritzenden Einspritzdüsen zu vermeiden oder zu verringern und/oder bestehende Ablagerungen zu entfernen oder zu verringern.

[0039] Es stellt einen Vorteil der beschriebenen Verbindungen dar, daß diese alternativ oder zusätzlich zu dieser beschriebenen Verwendung als Trägeröl wirken können, so daß man die Menge an Trägeröl in den Additivpaketen (siehe unten) verringern kann.

[0040] Es stellt einen weiteren Vorteil der beschriebenen Verbindungen dar, daß diese alternativ oder zusätzlich zu diesen beschriebenen Verwendungen als Demulsifier wirken können.

[0041] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kraftstoffadditivkonzentrate gemäß Anspruch 14.

[0042] Die Herstellung von alkoxylierten Aminen (Amine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen) ist prinzipiell bekannt, beispielsweise wird sie in H. L. Sanders et al., Journal of the American Oil Chemists Society, 1969, 46, 167-170 und in WO 2013/076024 beschrieben.



[0043] Üblicherweise erfolgt die Alkoxylierung von Aminen und Polyaminen zweistufig: Zunächst wird soviel Alkylenoxid eingesetzt, dass ein durchschnittlicher Alkoxylierungsgrad von 0,5 bis 1,5, bevorzugt von 0,75 bis 1,25 mol Alkylenoxid pro NH-Funktion erreicht wird. Dieser Schritt wird üblicherweise in Gegenwart von Wasser (bevorzugt 0,5-10,0 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Amin) durchgeführt, kann aber auch in Abwesenheit von Wasser erfolgen. Die Umsetzung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 50°C bis 180°C, bevorzugt 90°C bis 160°C. Das Alkylenoxid wird bevorzugt in einem Zeitraum von 1 bis 10 h dosiert.

[0044] Der weitere Aufbau von Polyalkylenoxidketten erfolgt unter Basenkatalyse nach Entfernung des Lösungsmittels, insbesondere Wasser. Als basische Katalysatoren werden beispielsweise eingesetzt: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliummethanolat oder Natriummethanolat, bevorzugt Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid.

[0045] Der Aufbau der alkoxylierten Amine kann aber auch einstufig erfolgen, wobei als mögliche Katalysatoren Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliummethanolat, Natriummethanolat, Kaliumacetat oder Natriumacetat eingesetzt werden können.

[0046] Die Umsetzung kann prinzipiell aber auch ohne Katalysator erfolgen, da das eingesetzte Amin selbst die Alkoxylierung katalysieren kann (siehe Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, 2005).

[0047] Die Alkylenoxide enthalten in der Regel 2 oder mehr Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome, insbesondere von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Mögliche Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, iso-Butylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 1,2-Pentenoxyd, 1,2-Dodecenoxyd, Styroxyd. Mögliche Alkylenoxide umfassen auch Glycidylether, beispielsweise 2-Ethylhexylglycidylether. Besonders bevorzugt sind Propylenoxid und 1,2-Butylenoxid.

[0048] Wurde ein metallhaltiger Katalysator verwendet wird das Metall für eine Anwendung in Kraft- oder Schmierstoffen vorteilhafterweise aus dem Produkt entfernt. Diese Methoden sind prinzipiell bekannt und sind beschrieben in Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, 2005. So können Alkali- oder Erdalkalimetalle durch Adsorption an Magnesiumsilikaten (Handelsprodukte Ambosol® oder Magnesol®) entfernt werden. Kaliumionen können durch Fällung mit Phosphorsäure als Kaliumhydrogenphosphat und anschließender Filtration entfernt werden. Alkali- oder Erdalkalimetalle können auch mit Hilfe von regenerierbaren Ionentauschern entfernt werden, wobei das alkoxylierte Amin auch in einem Lösungsmittel gelöst werden kann.

B) Weitere Additivkomponenten

[0049] Die erfindungsgemäßen Verbindungen (A) können den zu additivierenden Kraftstoffen einzeln oder im Gemisch mit weiteren wirksamen Additivkomponenten (Co-Additiven) zugesetzt werden.

B1) Detergensadditive

[0050] Als Beispiele können Additive mit Detergenswirkung und/oder mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung (im folgenden bezeichnet als Detergensadditive) genannt werden. Dieses Detergensadditiv besitzt mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus:

- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen;

(c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(g) Carbonsäureestergruppen;

(h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder

(i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen;

[0051] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergensadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelt Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20.000, insbesondere von 113 bis 10.000, vor allem von 300 bis 5.000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils Mn = 300 bis 5.000, insbesondere 500 bis 2.500, vor allem 700 bis 2.300, in Betracht.

[0052] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergensadditiven seien die folgenden genannt:

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5.000. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z.B. Ammoniak, Monoamine oder Polyamine, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin oder Tetraethylenpentamin, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

[0053] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-97/03946 beschrieben sind.

[0054] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20 262 beschrieben sind.

[0055] Nitrogruppen (b), ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades P = 5 bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z.B. alpha-, beta-Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z.B. alpha-Nitro-betahydroxypolyisobuten) dar.

[0056] Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5.000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A-476 485 beschrieben sind.

[0057] Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20.000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A-307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A-87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0058] Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugs-

weise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A-639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventil Sitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0059] Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0060] Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

[0061] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben.

[0062] Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben.

[0063] Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

B2) Trägeröle und weitere Komponenten:

[0064] Die erfindungsgemäßen Additiv-Formulierungen können darüber hinaus mit noch weiteren üblichen Komponenten und Additiven kombiniert werden. Hier sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenswirkung zu nennen.

[0065] Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 - 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500°C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

[0066] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxyaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

[0067] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35 C₃- bis C₆-Alkylenoxideinheiten, meist ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und iso-Butylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon. Nichtlimitierende Beispiele für hierfür geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₁₈-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind hierfür Tridecanol, Heptadecanol und Nonylphenol zu nennen.

[0068] Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen (A) kann oftmals der Einsatz von Trägerölen verringert werden.

[0069] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0070] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy- C_2 - C_4 -alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C_2 - C_{60} -Alkanolen, C_6 - C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EPA-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly- C_2 - C_6 -Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Heptadecanol- oder Isoheptadecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0071] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z.B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)-phthalat oder Di-(Iso-heptadecyl)-phthalat.

[0072] Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0073] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, bevorzugt etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 7 bis 25, C_3 - C_6 -Alkylenoxideinheiten, wie z.B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten, oder Gemischen davon, bevorzugt ausgewählt unter Propylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C_6 - C_{18} -Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele für Alkanole sind zu nennen Decanol, Tridecanol, Heptadecanol und Nonylphenol, besonders bevorzugt verzweigte Decanol, Tridecanol und Heptadecanol.

[0074] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A-10 102 913 beschrieben sind

B3) Weitere Co-Additive

[0075] Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten im Falle von Buntmetallkorrosionsschutz; bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind Mono-, Di- und Polycarbonsäuren, die mindestens 12 Kohlenstoffatome, bevorzugt mindestens 14, besonders bevorzugt mindestens 16 und ganz besonders bevorzugt mindestens 18 Kohlenstoffatome aufweisen und bevorzugt außer Kohlenwasserstoffresten und Carboxylgruppen keine weiteren Funktionalitäten aufweisen. Beispiele dafür sind Fettsäuren, Dimerfettsäuren, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren sowie hydrolysierte Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, bevorzugt sind Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetrade-cansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Palmitinsäure (Hexadecansäure), Margarinsäure (Heptadecansäure), Stearinsäure (Octadecansäure), Nonadecansäure, Arachinsäure (Eicosansäure), Behensäure (Docosansäure), Tetra-cosansäure (Lignocerinsäure), Cerotinsäure (Hexacosansäure), Triacotansäure (Melissinsäure), Palmitoleinsäure [(9Z)-Hexadec-9-ensäure], Ölsäure [(9Z)-Octadec-9-ensäure], Elaidinsäure [(9E)-Octadec-9-ensäure], Erucasäure [(13Z)-Docos-13-ensäure], Linolsäure [(9Z,12Z)-Octadeca-9,12-diensäure], Linolensäure [(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure] und Elaeostearinsäure [(9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,13-triensäure], dimere Ölsäure (CAS: 61788-89-4), Dodecenylnbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäure, Hexadecenylbernsteinsäure, Hexadecylbernstein-säure, Polyisobutenylbernsteinsäure und deren Derivate, in denen der Polyisobutenrest ein Molekulargewicht von 250 bis 2300, bevorzugt von 350 bis 2000, besonders bevorzugt von 500 bis 1500 und ganz besonders bevorzugt von 700 bis 1100 aufweist, sowie hydrolysierte Copolymere von 12 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisenden α -Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wie sie z.B. in WO 2015/114029 beschrieben sind.

[0076] Weiterhin zu nennen sind Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure; Demulgatoren; Antistatistikmittel; Metallocene wie Ferrocen; Methylcyclopenta-dienylmangantricarbonyl; Schmierfähigkeitsverbesserer (andere als die erfindungsgemäßen Triazole) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl; sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

[0077] Beispiele für Lösungsmittel sind beispielsweise Aromaten, wie Solvent Naphtha, bevorzugt Naphthalin-abge-reichertes Solvent Naphtha, Benzol, Toluol, Xylol, Kerosin mit einem Aromatengehalt unter 50 Vol%, einem Schwefel-

gehalt unter 10 mg/kg und einen Flammpunkt nach DIN EN ISO 13736: 2000-04 über 60 °C sowie höhere Alkohole, die einen Flammpunkt nach DIN EN ISO 13736: 2000-04 über 60 °C aufweisen, bevorzugt 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol.

[00778] Die Komponenten bzw. Additive können dem Kraftstoff einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat (Additivpaket) zusammen mit der erfindungsgemäßen Verbindung (A) zugegeben werden.

[00779] Die genannten Detergensadditive (B1) mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Kraftstoff üblicherweise in einer Menge von 50 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt. Kraftstoffadditivkonzentrate enthalten

(A) mindestens eine Verbindung der Formel

(B1) mindestens eine Verbindung (B1a), bei der es sich um ein Polyisobutenamin handelt, erhältlich durch Hydroformylierung und anschließender reduktiver Aminierung, ganz besonders bevorzugt mit Ammoniak, von Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000,

(B2) mindestens ein Trägeröl, sowie

(B3) mindestens einen Korrosionsinhibitor. Kraftstoffadditivkonzentrate sind zusammengesetzt wie folgt,

(A) 1 - 50 Gew%, bevorzugt 2 - 40 Gew%, besonders bevorzugt 5 - 30 Gew%,

(B1) 20 - 96,75 Gew%, bevorzugt 40 - 94,5 Gew%, besonders bevorzugt 60 - 89 Gew%,

(B2) 2 - 30 Gew%, bevorzugt 3 - 25 Gew%, besonders bevorzugt 5 - 20 Gew%, sowie

(B3) 0,25 - 10 Gew%, bevorzugt 0,5 - 7,5 Gew%, besonders bevorzugt 1 - 5 Gew%, sowie optional weitere Coadditive,

mit der Maßgabe, daß die Summe aller Komponenten immer 100 Gew% ergibt.

C) Kraftstoffe

[0080] Die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen sind in allen herkömmlichen Ottokraftstoffen, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. 1990, Band A16, S. 719 ff. beschrieben sind, verwendbar.

[0081] Daher stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung Kraftstoffzusammensetzungen gemäß Anspruch 15 dar.

[0082] Der Ottokraftstoff ist bevorzugt mindestens ein Ottokraftstoff gemäß DIN EN 228.

[0083] Zum Beispiel ist die Verwendung in einem Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 60, wie z.B. maximal 42 oder maximal 35 Vol.-% und/oder einem Schwefelgehalt von maximal 2000, wie z.B. maximal 150 oder maximal 10 Gew.-ppm möglich.

[0084] Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 10 bis 50, wie z.B. 30 bis 42 Vol.-%, insbesondere 32 bis 40 Vol.-%, oder maximal 35 Vol.-%. Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 2 bis 500, wie z.B. 5 bis 100 Gew.-ppm, oder maximal 10 Gew.-ppm.

[0085] Weiterhin kann der Ottokraftstoff beispielsweise einen Olefinegehalt bis zu 50 Vol.-%, wie z.B. von 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere 7 bis 18 Vol.-%; einen Benzolgehalt von bis zu 5 Vol.-%, wie z.B. 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere 0,6 bis 0,9 Vol.-% und/oder einen Sauerstoffgehalt von bis zu 25 Vol.-%, wie z.B. bis zu 10 Gew.-% oder 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, aufweisen.

[0086] Insbesondere können solche Ottokraftstoffe beispielhaft genannt werden, welche gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 oder 35 Vol.-%, einen Olefinegehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 oder 10 Gew.-ppm, einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweisen.

[0087] Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff kann über einen weiten Bereich variieren. Beispiele typischer maximaler Gehalte sind für Methanol 15 Vol.-%, für Ethanol 85 Vol.-%, für Isopropanol 20 Vol.-%, für tert.-Butanol 15 Vol.-%, für Isobutanol 20 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 30 Vol.-%.

[0088] Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

[0089] Die ROZ des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 75 bis 105. Ein üblicher Bereich für die entsprechende MOZ liegt bei 65 bis 95.

[0090] Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

[0091] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellen Kraftstoffzusammensetzungen dar, enthaltend,

(A) mindestens eine Verbindung der Formel (III),

(B1) mindestens eine Verbindung (B1a), bei der es sich um ein Polyisobutenamin handelt, erhältlich durch Hydroformylierung und anschließender reduktiver Aminierung, ganz besonders bevorzugt mit Ammoniak, von Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000,

(B2) mindestens ein Trägeröl,
 (B3) mindestens einen Korrosionsinhibitor,
 (C) mindestens einen Ottokraftstoff, sowie
 optional mindestens einen Alkohol, bevorzugt mindestens ein C₁-C₄-Alkanol, besonders bevorzugt Methanol oder
 Ethanol, ganz besonders bevorzugt Ethanol.

[0092] Die Dosierung erfolgt so, daß die erfindungsgemäße Verbindung (A) im Kraftstoff in Mengen von 20 - 2000 Gew.ppm, besonders bevorzugt in Mengen von 30 - 1000 Gew.ppm, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 40 - 500 Gew.ppm, insbesondere in Mengen von 50 - 300 Gew.ppm und speziell in Mengen von 10 - 100 Gew.ppm anwesend ist.

[0093] Die Gehalte der anderen Co-Additive im Kraftstoff ergeben sich aus den oben für die Kraftstoffadditivkonzentrate angegebenen Mengen im Verhältnis zur Komponente (A).

[0094] Die in diesem Dokument angegebenen Prozent- und ppm-Mengen beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Gew.% und Gew.ppm.

[0095] Die Erfindung wird durch die nachfolgend beschriebenen Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

[0096] Abkürzungen, Analytik und eingesetzte Chemikalien

OHZ: Hydroxylzahl, bestimmt nach DIN 53240-1

Gesamtaminzahl: Bestimmt nach DIN EN 13716:2001

M_n: Zahlenmittleres Molekulargewicht nach DIN 55672-1

M_w: Massenmittleres Molekulargewicht nach DIN 55672-1

D: Polydispersität nach DIN 55672-1

Kaliumgehalte: Bestimmt durch ICP-OES

DMAPA: 3-(Dimethylamino)propylamin (CAS 109-55-7) der Fa. BASF SE

PO: Propylenoxid (CAS 75-56-9) der Fa. BASF SE

BuO: 1,2-Butylenoxid (CAS 106-88-7) der Fa. BASF SE

Quadrol L[®] der Firma BASF SE: Ethylendiamin×4PO

N,N,N',N'-Tetrakis(2-Hydroxypropyl)ethylendiamin, CAS 102-60-3

DETA: Diethylentriamin der Fa. BASF SE, CAS 111-40-0

Isotridecanol N der BASF SE, CAS 27458-92-0

Ambosol[®]: Hydratisiertes Magnesiumsilikat der Fa. PQ Corporation.

Viskositäten und Dichten wurden mit einem Stabinger-Viskosimeter nach ASTM D7042 bestimmt.

Synthesebeispiele

Synthesebeispiel 1: DMAPA×2PO

[0097] In einem 3,5 l Druckautoklaven mit Schrägblattrührer wurden DMAPA (408,8 g; 4,0 mol) und Wasser (4,1 g, vollentsalzt) vorgelegt und der Rührer wurde eingeschaltet. Der Reaktor wurde mit Stickstoff inertisiert, anschließend wurde auf 130°C erhitzt und mit Stickstoff ein Druck von 2,0 bar absolut eingestellt. Propylenoxid (465 g; 8,0 mol) wurde über einen Zeitraum von 6 h zudosiert. Man ließ 6 h bei 130°C nachreagieren, kühlte auf 50°C ab, spülte den Reaktor mit Stickstoff und ließ das Produkt ab. Anschließend wurde das Produkt am Rotationsverdampfer (90°C/10 mbar/2 h) von Niedersiedern befreit.

[0098] ¹H-NMR-Analytik in CDCl₃ bestätigte die Struktur.

Synthesebeispiel 2: DMAPA×25PO

[0099] In einem 3,5 l Druckautoklaven mit Schrägblattrührer wurden das Produkt aus Synthesebeispiel 1 (339 g; 1,55 mol) und 50%ige wässrige KOH-Lösung (14,5 g) vorgelegt und der Rührer wurde eingeschaltet. Anschließend wurde auf einen Druck von 10 mbar evakuiert und für 2 h auf 105°C erhitzt, um das in der Startermischung enthaltene Wasser abzudestillieren. Der Reaktor wurde mit Stickstoff inertisiert, anschließend wurde auf 130°C erhitzt und mit Stickstoff ein Druck von 2,0 bar absolut eingestellt. Propylenoxid (2075 g, 35,7 mol) wurde über einen Zeitraum von 7 h zudosiert. Man ließ 10 h bei 130°C nachreagieren, kühlte auf 80°C ab, spülte den Reaktor mit Stickstoff und ließ das Produkt ab. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer (90°C/10 mbar/2 h) von Niedersiedern befreit. Anschließend wurde das

EP 3 609 986 B1

Produkt mit 73 g Ambosol® versetzt, 2 h bei 80°C gerührt und mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert (Filtermedium Seitz K 150 Tiefenfilter). Man erhielt 2412 g des Produktes (99,9% der Theorie) in Form eines gelben Öls.

[0100] OHZ 76,3 mg KOH/g, Gesamtaminzahl 67,9 mg KOH/g, DMAPA-Gehalt nach Flüssigchromatographie < 0,005%, Kaliumgehalt < 10 ppm, M_n 1658 g/mol, M_w 1891 g/mol, D 1,14, kin. Viskosität bei 40°C 113,4 mm²/s.

Synthesebeispiel 3: DMAPA×15 PO

[0101] In analoger Weise zu Synthesebeispiel 2 wurde DMAPA×15 PO erhalten.

[0102] OHZ 99,9 mg KOH/g, M_n 1026, M_w 1185 g/mol, D 1,15, Kaliumgehalt < 10 ppm.

Synthesebeispiel 4: Ethylendiamin×25 PO

[0103] In analoger Weise zu Synthesebeispiel 2 wurde Ethylendiamin×25 PO durch Umsetzung von Quadrol L (Ethylendiamin×4PO) mit 21 Äquivalenten PO erhalten.

[0104] OHZ 121,3 mg KOH/g, Gesamtaminzahl 72,2 mg KOH/g, M_n 1804 g/mol, M_w 1902 g/mol, D 1,05, Kaliumgehalt < 10 ppm, dyn. Viskosität bei 40°C 198,4 mPas.

Synthesebeispiel 5: DETA5PO

[0105] In analoger Weise zu Synthesebeispiel 1 wurde DETA×5 PO durch Propoxylierung von DETA erhalten.

Synthesebeispiel 6: DETA25 PO

[0106] In analoger Weise zu Synthesebeispiel 2 wurde DETAx25 PO durch Propoxylierung von DE-TA×5 PO (Synthesebeispiel 5) erhalten.

Synthesebeispiel 7: DMAPA×2BuO

[0107] In einem 3,5 l Druckautoklaven mit Schrägblattrührer wurde DMAPA (408,8 g; 4,0 mol) vorgelegt und der Rührer wurde eingeschaltet. Der Reaktor wurde mit Stickstoff inertisiert, anschließend wurde auf 120°C erhitzt und mit Stickstoff ein Druck von 2,0 bar absolut eingestellt. 1,2-Butylenoxid (577 g; 8,0 mol) wurde über einen Zeitraum von 15 h zudosiert. Man ließ 6 h bei 120°C nachreagieren, kühlte auf 50°C ab, spülte den Reaktor mit Stickstoff und ließ das Produkt ab. Anschließend wurde das Produkt am Rotationsverdampfer (90°C/10 mbar/2 h) von Niedersiedern befreit.

[0108] ¹H-NMR-Analytik in CDCl₃ bestätigte die Struktur.

Synthesebeispiel 8: DMAPA×25BuO

[0109] In einem 2 l Druckautoklaven mit Schrägblattrührer wurden das Produkt aus Synthesebeispiel 7 (130 g; 0,528 mol) und 50%ige wässrige KOH-Lösung (6,0 g) vorgelegt und der Rührer wurde eingeschaltet. Anschließend wurde auf einen Druck von 10 mbar evakuiert und für 2 h auf 95°C erhitzt, um das in der Startermischung enthaltene Wasser abzudestillieren. Der Reaktor wurde mit Stickstoff inertisiert, anschließend wurde auf 140°C erhitzt und mit Stickstoff ein Druck von 2,5 bar absolut eingestellt. 1,2-Butylenoxid (875 g, 12,1 mol) wurde über einen Zeitraum von 14 h zudosiert. Man ließ 4 h bei 140°C nachreagieren, kühlte auf 80°C ab, spülte den Reaktor mit Stickstoff und ließ das Produkt ab. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer (90°C/10 mbar/2 h) von Niedersiedern befreit. Anschließend wurde das Produkt mit 30 g Ambosol® versetzt, 2 h bei 80°C/100 mbar gerührt und mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert (Filtermedium Seitz K 900 Tiefenfilter). Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Öls.

[0110] OHZ 63,7 mg KOH/g, Gesamtaminzahl 49,7 mg KOH/g, M_n 2374 g/mol, M_w 2550 g/mol, D 1,07.

[0111] Anwendungsbeispiele

[0112] Es wurde folgende Additivpaketformulierungen hergestellt:

	PIBA* [%]	Trägeröl** [%]	Coadditive*** [%]	Synthesebeispiel 2 [%]	Synthesebeispiel 3 [%]
Formulierung 1	44,22	26,61	29,17	-	-
Formulierung 2	44,22	18,36	29,17	8,25	-

EP 3 609 986 B1

(fortgesetzt)

	PIBA* [%]	Trägeröl** [%]	Coadditive*** [%]	Synthesebeispiel 2 [%]	Synthesebeispiel 3 [%]
Formulierung 3	44,22	18,36	29,17	-	8,25
Formulierung 4	47,24	9,73	27,03	16,00	-

[0113] Die Formulierungen waren einphasig und zeigten bei Lagerung über 6 Wochen bei -10 °C, sowie bei Lagerung über -5 °C über 3 Monate keine Phasentrennungen oder Ausfällungen.

	PIBA* [%]	Trägeröl**** [%]	Synthesebeispiel 8 [%]	Synthesebeispiel 2 [%]
Formulierung 5	64,52	35,48	-	-
Formulierung 6	64,52	18,06	17,42	-
Formulierung 7	64,52	18,06	-	17,42

	PIBA* [%]	Trägeröl** [%]	Lösungsmittel, Korrosionsinhibitor	Synthesebeispiel 2 [%]	Synthesebeispiel 3 [%]
Formulierung 8	30,86	18,57	50,57	-	-
Formulierung 9	30,01	18,06	49,15	2,78	-
Formulierung 10	30,01	18,06	49,15	-	2,78
* durch Hydroformylierung und Aminierung mit Polyisobuten mit einem Mn von 1000 erhältliches Detergensadditiv ** PO/BuO basiertes Trägeröl *** Friction Modifier, Lösungsmittel und Korrosionsinhibitor ****PO basiertes Trägeröl					

Motorentests

[0114] Einsatz als Trägeröl:

Ventilklebetest im Motor VW Wasserboxer (CEC F-016-96) bei -18°C:

Die Überprüfung des Verhaltens beim Ventilkleben wurde durch Untersuchungen im VW-Wasserboxer-Test nach CEC F-16-T-96 vorgenommen. Als Grundkraftstoff diente ein Eurosuper-Kraftstoff gemäß EN 228. Geprüft wurde nach den Kriterien der Testvorschrift, ob ein "Pass" (kein Ventilkleben in drei aufeinander folgenden Testläufen) oder ein "Fail" (Ventilkleben im ersten, zweiten oder dritten der aufeinander folgenden Testläufe) erfolgte. Das Ventilkleben macht sich hierbei dadurch bemerkbar, dass sich der Motor nur mit Verzögerung oder gar nicht mehr starten lässt. Um eine Differenzierung zu ermöglichen, wurde absichtlich im Grenzbereich des zu erwartenden Ventilklebens getestet. Die angegebenen Dosiermengen der jeweiligen Additive in Gew.-ppm (angegeben als Reinsubstanz-Gehalt, ohne Lösungsmittel) beziehen sich jeweils auf die Gesamtmenge der eingesetzten Ottokraftstoff-Formulierung.

Kraftstoff: MIRO 95 OKTAN E10

Formulierung 4 mit 1000 mg/kg: 3 × pass

Formulierungen 5-7 mit 2325 mg/kg: 3 × pass

Verringerung von Injektorablagerungen

[0115] Der Motorentest wurde durchgeführt, wie beschrieben in WO 2014/023853, Seite 22, Zeile 20 bis Seite 23, Zeile 5 beschrieben.

[0116] Dazu wurde nach einer internen Methode ein kommerziell verfügbarer, aufgeladener Vierzylinder Ottomotor (1,6 L Hubraum) mit Direkteinspritzung mit einem E0 Benzin, enthaltend 7 Vol% sauerstoffhaltige Verbindungen.

EP 3 609 986 B1

[0117] Der Kraftstoff wurde mit 80 Gew.ppm der angegebenen Produkte aus den Synthesebeispielen oder Formulierungen versetzt und über die Laufzeit der FR-Wert bestimmt. Der FR-Wert ist ein Parameter, der von der Motorsteuerung erstellt wird und entspricht der Einspritzzeit des Kraftstoffs in den Verbrennungsraum. Wenn sich der FR-Wert im Verlauf des Testlaufs erhöht, deutet dies auf Ablagerungen an der Einspritzdüse hin, je größer die Erhöhung ist, desto mehr Ablagerungen haben sich gebildet. Bleibt der FR-Wert hingegen konstant oder sinkt sogar im Verlauf eines Restlaufs, bleibt die Einspritzdüse frei von Ablagerungen.

[0118] Gleichzeitig werden die Brennraumablagerungen bestimmt (Ablagerungen an der Kolbenoberseite: PTD, Ablagerungen im Zylinderkopf: CHD).

Testlauf 1: Grundwert ohne Additiv

Startend mit 0 sinkt der FR-Wert zunächst ab um nach ca. 30 Stunden wieder 0 zu erreichen und erreicht nach 50 Stunden Laufzeit einen Endwert von +2,60.

Testlauf 2: Zusatz von 80 Gew.ppm der Verbindung aus Synthesebeispiel 2 in den Kraftstoff

Startend mit 0 sinkt der FR-Wert dauerhaft ab und erreicht nach 50 Stunden Laufzeit einen Endwert von -2,00.

Testlauf 3: Zusatz von 80 Gew.ppm der Verbindung aus Synthesebeispiel 3 in den Kraftstoff

Startend mit 0 sinkt der FR-Wert dauerhaft ab und erreicht - zuletzt wieder leicht ansteigend - nach 50 Stunden Laufzeit einen Endwert von -1,58.

Testlauf 4: Vergleich zu EP 700985

Startend mit 0 mit einem unadditivierten Kraftstoff erreicht der FR-Wert nach 80 h einen Wert von 7,0 (dirty-up). Danach werden dem Kraftstoff 65 ppm PIBA und 55 ppm Polyetheramin gemäß Herstellungsbeispiel B der EP700985 ($\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{21}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{NH}_2$) zugesetzt. Nach weiteren 20 h Laufzeit wird ein FR-Wert von 4,1 erreicht (clean-up). Der relative clean-up beträgt damit 41%.

Testlauf 5: Zusatz von Synthesebeispiel 2

Startend mit 0 mit einem unadditivierten Kraftstoff steigt der FR-Wert und erreicht nach 60 h einen Wert von 6,8 (dirty-up). Danach werden dem Kraftstoff 65 ppm PIBA, 55 ppm Trägeröl und 55 ppm Synthesebeispiel 2 zugesetzt. Nach weiteren 20 h Laufzeit wird ein FR-Wert von 2,0 erreicht (clean-up). Der relative clean-up beträgt damit 71%.

[0119] Reduktion von Brennraumablagerungen in einem M111 (PFI) Motor:
Kraftstoff MIRO E10, 95 Oktan; Test nach CEC F-020-98

	Dosierung [mg/kg]	PTD ¹⁾	CHD ²⁾
Formulierung 1	365	2819	1609
Formulierung 2	365	2036	1071
Formulierung 3	365	2244	1051
1) Piston top deposit; 2) cylinder head deposit			

[0120] Reduktion von Brennraumablagerungen in einem M111 (PFI) Motor:

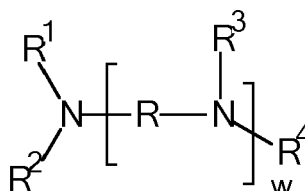
Kraftstoff MIRO E10, 95 Oktan; Test nach CEC F-020-98

	Dosierung [mg/kg]	PTD ¹⁾	CHD ²⁾
Formulierung 8	1400	4912	1152
Formulierung 9	1440	4720	940
Formulierung 10	1440	4768	1007
1) Piston top deposit; 2) cylinder head deposit			

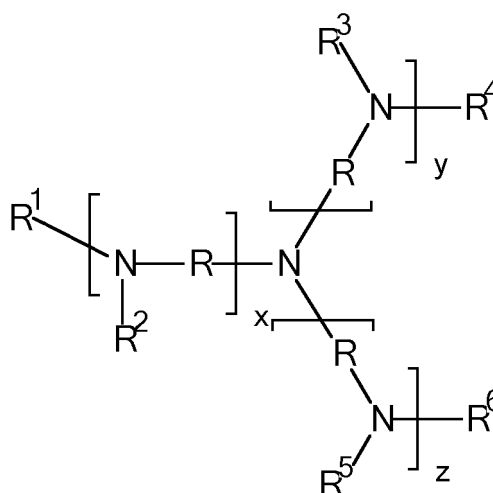
Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Formel (I)



und Formel (II)



worin

R einen zweibindigen organischen Rest, bevorzugt einen 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen einbindigen organischen Rest oder einen Rest $[-X_i-]_n-H$ oder R¹ und R² gemeinsam und zusammen mit dem Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bilden können, bevorzugt Wasserstoff, einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest oder einen Rest $[-X_i-]_n-H$, w eine positive ganze Zahl und x, y und z unabhängig voneinander Null oder eine positive ganze Zahl

bedeuten,

- worin n eine positive ganze Zahl bedeutet, und
- worin jedes X_i für i = 1 bis n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend

aus $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend

aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend

aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ und $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, und insbesondere

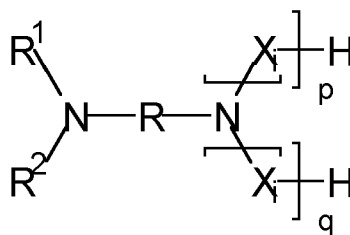
ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$,

mit der Maßgabe, daß

- die Summe aus x, y und z ungleich Null ist
- mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff ist und
- mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ einen Rest $[-X_i-]_n$ -H darstellt,

in Ottokraftstoffen zur Vermeidung und/oder Verringerung der Bildung von Ablagerungen an Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren und/oder Entfernung und/oder Verringerung von bestehenden Ablagerungen an Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Rest R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen und 1,10-Decylen.
3. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶, soweit sie nicht einen Rest $[-X_i]_n-H$ darstellen, unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff oder einen 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest.
4. Verwendung gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶, soweit sie nicht einen Rest $[-X_i]_n-H$ darstellen, unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl und tert-Butyl.
5. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Verbindung um eine Verbindung der Formel (I) handelt.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** x = 1 oder 2 und R 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen ist.
7. Verwendung gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl und R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander ein Rest $[-X_i]_n-H$ sind.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** jedes X_i für i = 1 bis n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ und $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$,
9. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindung (A) die Formel (III) erfüllt,



worin

R^1, R^2 und X_i die oben genannten Bedeutungen haben und p und q unabhängig voneinander eine positive ganze Zahl bedeuten.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Summe aus p und q von 2 bis 50 beträgt.
11. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reste in Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

- (Ia) R sei 1,2-Ethylen, $w = 1$, R^1 bis R^3 Methyl und R^4 eine Kette $[-X_i]_n-H$
 (Ib) R sei 1,2-Ethylen, $w = 1$, R^1 und R^2 Methyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$
 (Ic) R sei 1,2-Propylen, $w = 1$, R^1 und R^2 Methyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$
 5 (Id) R sei 1,3-Propylen, $w = 1$, R^1 und R^2 Methyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$
 (Ie) R sei 1,3-Propylen, $w = 1$, R^1 und R^2 Ethyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$,
 (If) R sei 1,3-Propylen, $w = 1$, R^1 und R^2 n-Butyl und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$, und
 10 (Ig) R sei 1,2-Ethylen, $w = 1$, R^1 bis R^4 eine Kette $[-X_i]_n-H$.

12. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reste in Formel (II) folgende Bedeutungen haben:

- (IIa) R sei 1,2-Ethylen, x und y 1, $z = 0$ und R^1 bis R^4 und R^6 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$
 (IIb) R sei 1,2-Propylen, x und y 1, $z = 0$ und R^1 bis R^4 und R^6 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$, sowie
 (IIc) R sei 1,3-Propylen, x und y 1, $z = 0$ und R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander eine Kette $[-X_i]_n-H$
 20 und R^6 C_1 - bis C_{20} -Alkyl.

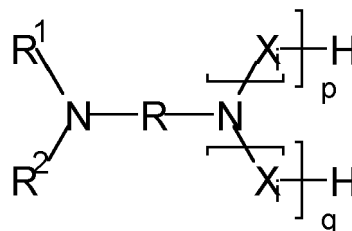
13. Verwendung gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reste in Formel (III) folgende Bedeutungen haben:

- (IIIa) R sei 1,2-Ethylen und R^1 und R^2 Methyl
 (IIIb) R sei 1,2-Ethylen und R^1 und R^2 Ethyl
 (IIIc) R sei 1,2-Ethylen und R^1 und R^2 n-Butyl
 (IIId) R sei 1,2-Ethylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 1,4-Butylenkette
 (IIIe) R sei 1,2-Ethylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 1,5-Pentylenkette
 30 (IIIf) R sei 1,2-Ethylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 3-Oxa-1,5-pentylenkette
 (IIIg) R sei 1,2-Propylen und R^1 und R^2 Methyl
 (IIIh) R sei 1,2-Propylen und R^1 und R^2 Ethyl
 (IIIi) R sei 1,2-Propylen und R^1 und R^2 n-Butyl
 (IIIj) R sei 1,2-Propylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 1,4-Butylenkette
 35 (IIIk) R sei 1,2-Propylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 1,5-Pentylenkette
 (IIIl) R sei 1,2-Propylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 3-Oxa-1,5-pentylenkette
 (IIIm) R sei 1,3-Propylen und R^1 und R^2 Methyl
 (IIIn) R sei 1,3-Propylen und R^1 und R^2 Ethyl
 (IIIo) R sei 1,3-Propylen und R^1 und R^2 n-Butyl
 40 (IIIp) R sei 1,3-Propylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 1,4-Butylenkette
 (IIIq) R sei 1,3-Propylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 1,5-Pentylenkette, sowie
 (IIIr) R sei 1,3-Propylen und R^1 und R^2 gemeinsam eine 3-Oxa-1,5-pentylenkette

14. Kraftstoffadditivkonzentrate, enthaltend,

- 45 (A) 1 - 50 Gew% mindestens einer Verbindung der Formel (I), (II), oder (III), wie beschrieben in einem der Ansprüche 1 bis 13,

worin jedes X_i für $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
 50 aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ und
 $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, und
 worin die Verbindung (A) die Formel (III) erfüllt,



worin

R^1 , R^2 und X_i die oben genannten Bedeutungen haben und

p und q unabhängig voneinander eine positive ganze Zahl bedeuten,

(B1) 20 - 96,75 Gew% mindestens einer Verbindung (B1a), bei der es sich um ein Polyisobutenamin handelt, erhältlich durch Hydroformylierung und anschließender reduktiver Aminierung, ganz besonders bevorzugt mit Ammoniak, von Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000,

(B2) 2 - 30 Gew% mindestens eines Trägeröls, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureestern von 6 bis 24 C-Atomen aufweisenden Alkanolen, sowie

(B3) 0,25 - 10 Gew% mindestens eines Korrosionsinhibitors, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweisenden Mono-, Di- und Polycarbonsäuren, Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren und heterocyclischen Aromaten,

mit der Maßgabe, daß die Summe aller Komponenten immer 100 Gew% ergibt.

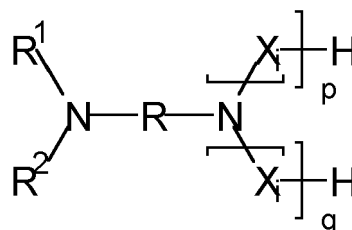
15. Kraftstoffzusammensetzungen, enthaltend,

(A) 20 bis 2000 Gew.-ppm mindestens einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III), wie beschrieben in einem der Ansprüche 1 bis 13,

worin jedes X_i für $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend

aus $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-$ und $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{O}-$, und

worin die Verbindung (A) die Formel (III) erfüllt,



worin

R^1 , R^2 und X_i die oben genannten Bedeutungen haben und

p und q unabhängig voneinander eine positive ganze Zahl bedeuten,

(B1) 50 bis 1000 Gew.-ppm mindestens einer Verbindung (B1a), bei der es sich um ein Polyisobutenamin handelt, erhältlich durch Hydroformylierung und anschließender reduktiver Aminierung, ganz besonders bevorzugt mit Ammoniak, von Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000,

(B2) mindestens ein Trägeröl, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureestern von 6 bis 24 C-Atomen aufweisenden Alkanolen,

(B3) mindestens einen Korrosionsinhibitor, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweisenden Mono-, Di- und Polycarbonsäuren, Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren und heterocyclischen Aromaten,

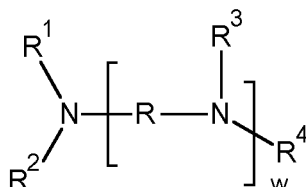
(C) mindestens einen Ottokraftstoff, sowie

optional mindestens einen Alkohol, bevorzugt mindestens ein C₁-C₄-Alkanol, besonders bevorzugt Methanol oder Ethanol, ganz besonders bevorzugt Ethanol.

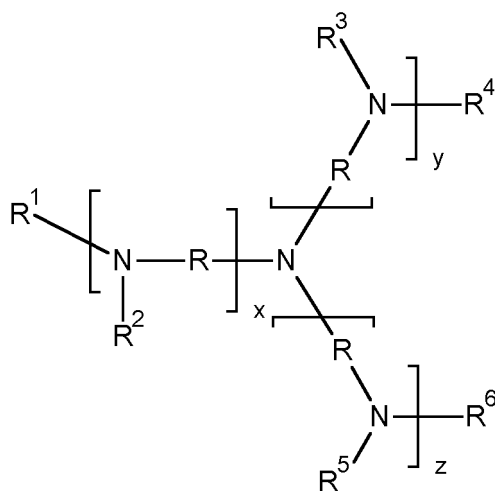
Claims

1. The use of compounds (A) selected from the group consisting of

formula (I)



and formula (II)



in which

R is a divalent organic radical, preferably an alkylene radical having 2 to 10 carbon atoms,
 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are independently hydrogen or a monovalent organic radical or a $[-X_i-]_n$ -H radical or
 R¹ and R² collectively and together with the nitrogen atom may form a five- to seven-membered ring, preferably
 hydrogen, an alkyl radical having 1 to 20 carbon atoms or a $[-X_i-]_n$ -H radical,
 w is a positive integer and
 x, y and z are independently zero or a positive integer,

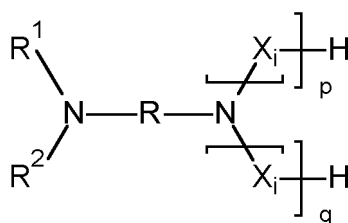
- in which n is a positive integer, and
 - in which each X_i for i = 1 to n is independently selected from the group consisting of -CH₂-CH₂-O-,
 -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-,
 -CH(C₂H₅)-CH₂-O- and
 -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, preferably selected from the group consisting of -CH₂-CH(CH₃)-O-,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-,
 -CH(C₂H₅)-CH₂-O- and -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, more preferably selected from the group consisting of -
 CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O- and
 -CH(C₂H₅)-CH₂-O- and most preferably selected from the group consisting of -CH₂-CH(C₂H₅)-O-,
 -CH(C₂H₅)-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- and -CH(CH₃)-CH₂-O-, and especially selected from the group
 consisting of -CH₂-CH(CH₃)-O- and -CH(CH₃)-CH₂-O-,

with the proviso that

- the sum total of x, y and z is non-zero,
- at least one of the R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ radicals is not hydrogen and
- at least one of the R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ radicals represents a $[-X_i-]_n-H$ radical,

in gasoline fuels for avoidance and/or reduction of the formation of deposits at injection nozzles in direct injection gasoline engines and/or removing and/or reducing existing deposits at injection nozzles in direct injection gasoline engines.

2. The use according to claim 1, wherein the R radical is selected from the group consisting of 1,2-ethylene, 1,2-propylene, 1,3-propylene, 1,2-butylene, 1,3-butylene, 1,4-butylene, 1,5-pentylene, 1,6-hexylene, 1,8-octylene and 1,10-decylene.
3. The use according to any of the preceding claims, wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶, if they do not represent a $[-X_i-]_n-H$ radical, are independently selected from the group consisting of hydrogen and an alkyl radical having 1 to 12 carbon atoms.
4. The use according to claim 3, wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶, if they do not represent a $[-X_i-]_n-H$ radical, are independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, sec-butyl and tert-butyl.
5. The use according to any of the preceding claims, wherein the compound is a compound of the formula (I) .
6. The use according to claim 5, wherein x = 1 or 2 and R is 1,2-ethylene, 1,2-propylene or 1,3-propylene.
7. The use according to claim 5 or 6, wherein R¹ and R² are each independently C₁- to C₄-alkyl and R³ and R⁴ are each independently a $[-X_i-]_n-H$ radical.
8. The use according to claim 7, wherein each X_i for i = 1 to n is independently selected from the group consisting of $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ and $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$.
9. The use according to any of the preceding claims, wherein the compound (A) satisfies the formula (III)



in which

R¹, R² and X_i have the definitions given above and
p and q are independently a positive integer.

10. The use according to claim 9, wherein the sum total of p and q is from 2 to 50.
11. The use according to claim 1, wherein the radicals in formula (I) are defined as follows:

- (Ia) R is 1,2-ethylene, w = 1, R¹ to R³ are methyl and R⁴ is a $[-X_i-]_n-H$ chain
- (Ib) R is 1,2-ethylene, w = 1, R¹ and R² are methyl and R³ and R⁴ are each independently a $[-X_i-]_n-H$ chain
- (Ic) R is 1,2-propylene, w = 1, R¹ and R² are methyl and R³ and R⁴ are each independently a $[-X_i-]_n-H$ chain
- (Id) R is 1,3-propylene, w = 1, R¹ and R² are methyl and R³ and R⁴ are each independently a $[-X_i-]_n-H$ chain
- (Ie) R is 1,3-propylene, w = 1, R¹ and R² are ethyl and R³ and R⁴ are each independently a $[-X_i-]_n-H$ chain,
- (If) R is 1, 3-propylene, w = 1, R¹ and R² are n-butyl and R³ and R⁴ are each independently a $[-X_i-]_n-H$ chain, and

(Ig) R is 1,2-ethylene, $w = 1$, R^1 to R^4 are a $-[X_i]_n-H$ chain.

12. The use according to claim 1, wherein the radicals in formula (II) are defined as follows:

- (IIa) R is 1,2-ethylene, x and y are 1, $z = 0$ and R^1 to R^4 and R^6 are each independently a $-[X_i]_n-H$ chain
 (IIb) R is 1,2-propylene, x and y are 1, $z = 0$ and R^1 to R^4 and R^6 are each independently a $-[X_i]_n-H$ chain, and
 (IIc) R is 1,3-propylene, x and y are 1, $z = 0$ and R^1 to R^4 are each independently a $-[X_i]_n-H$ chain, and R^6 is C_1 - to C_{20} -alkyl.

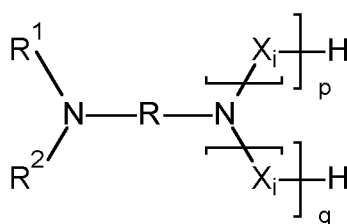
13. The use according to claim 9, wherein the radicals in formula (III) are defined as follows:

- (IIIa) R is 1,2-ethylene and R^1 and R^2 are methyl
 (IIIb) R is 1,2-ethylene and R^1 and R^2 are ethyl
 (IIIc) R is 1,2-ethylene and R^1 and R^2 are n-butyl
 (IIId) R is 1,2-ethylene and R^1 and R^2 are collectively a 1,4-butylene chain
 (IIIe) R is 1,2-ethylene and R^1 and R^2 are collectively a 1,5-pentylene chain
 (IIIf) R is 1,2-ethylene and R^1 and R^2 are collectively a 3-oxa-1,5-pentylene chain
 (IIIg) R is 1,2-propylene and R^1 and R^2 are methyl
 (IIIh) R is 1,2-propylene and R^1 and R^2 are ethyl
 (IIIi) R is 1,2-propylene and R^1 and R^2 are n-butyl
 (IIIj) R is 1,2-propylene and R^1 and R^2 are collectively a 1,4-butylene chain
 (IIIk) R is 1,2-propylene and R^1 and R^2 are collectively a 1,5-pentylene chain
 (IIIl) R is 1,2-propylene and R^1 and R^2 are collectively a 3-oxa-1,5-pentylene chain
 (IIIm) R is 1,3-propylene and R^1 and R^2 are methyl
 (IIIn) R is 1,3-propylene and R^1 and R^2 are ethyl
 (IIIo) R is 1,3-propylene and R^1 and R^2 are n-butyl
 (IIIp) R is 1,3-propylene and R^1 and R^2 are collectively a 1,4-butylene chain
 (IIIq) R is 1,3-propylene and R^1 and R^2 are collectively a 1,5-pentylene chain, and
 (IIIr) R is 1,3-propylene and R^1 and R^2 are collectively a 3-oxa-1,5-pentylene chain.

14. A fuel additive concentrate comprising

(A) 1-50% by weight of at least one compound of the formula (I), (II) or (III) as described in any of claims 1 to 13,

in which each X_i for $i = 1$ to n is independently selected from the group consisting of $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ and $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, and in which the compound (A) satisfies the formula (III)



in which

R^1 , R^2 and X_i have the definitions given above and

p and q are independently a positive integer,

(B1) 20-96.75% by weight of at least one compound (B1a) which is a polyisobuteneamine obtainable by hydroformylation and subsequent reductive amination, most preferably with ammonia, of polyisobutene with $M_n = 300$ to 5000,

(B2) 2-30% by weight of at least one carrier oil selected from the group consisting of polyolefins, (poly)esters, (poly)alkoxylates, polyethers, aliphatic polyetheramines, alkylphenol-started polyethers, alkylphenol-started polyetheramines and carboxylic esters of alkanols having 6 to 24 carbon atoms, and

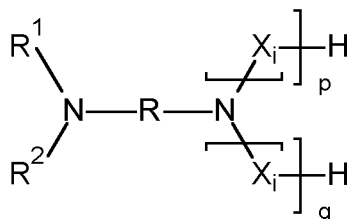
(B3) 0.25-10% by weight of at least one corrosion inhibitor selected from the group consisting of mono-, di- and

polycarboxylic acids having at least 12 carbon atoms, ammonium salts of organic carboxylic acids and heterocyclic aromatics, with the proviso that the sum total of all components is always 100% by weight.

15. A fuel composition comprising

(A) 20 to 2000 ppm by weight of at least one compound of the formula (I), (II) or (III) as described in any of claims 1 to 13,

in which each X_i for $i = 1$ to n is independently selected from the group consisting of $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-$ and $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{O}-$, and in which the compound (A) satisfies the formula (III)



in which

R^1 , R^2 and X_i have the definitions given above and

p and q are independently a positive integer,

(B1) 50 to 1000 ppm by weight of at least one compound (B1a) which is a polyisobuteneamine obtainable by hydroformylation and subsequent reductive amination, most preferably with ammonia, of polyisobutene with $M_n = 300$ to 5000,

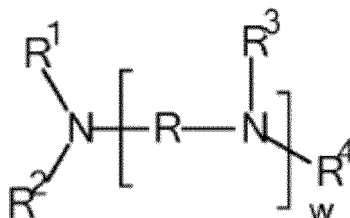
(B2) at least one carrier oil selected from the group consisting of polyolefins, (poly)esters, (poly)alkoxylates, polyethers, aliphatic polyetheramines, alkylphenol-started polyethers, alkylphenol-started polyetheramines and carboxylic esters of alkanols having 6 to 24 carbon atoms, (B3) at least one corrosion inhibitor selected from the group consisting of mono-, di- and polycarboxylic acids having at least 12 carbon atoms, ammonium salts of organic carboxylic acids and heterocyclic aromatics,

(C) at least one gasoline fuel, and

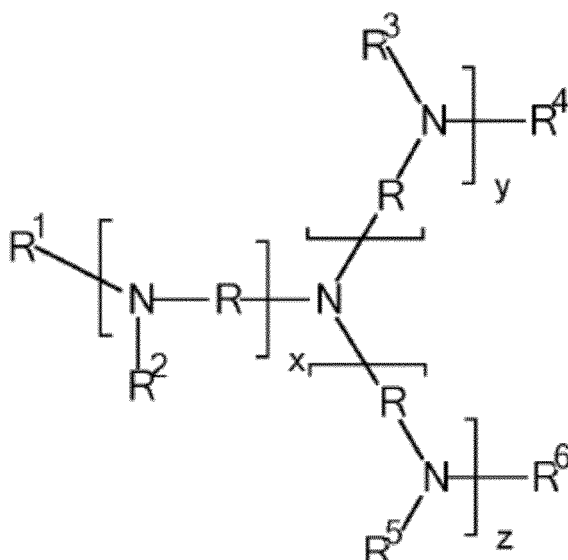
optionally at least one alcohol, preferably at least one C_1 - C_4 -alcohol, more preferably methanol or ethanol, most preferably ethanol.

Revendications

1. Utilisation de composés (A) choisis dans le groupe constitué par la formule (I)



et la formule (II)



dans lesquelles

R signifie un radical organique divalent, préférablement un radical alkylène présentant 2 à 10 atomes de carbone, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ signifient indépendamment les uns des autres hydrogène ou un radical organique monovalent ou un radical $[-X_i]_n-H$ ou R¹ et R² peuvent former conjointement et ensemble avec l'atome d'azote un cycle à cinq à sept chaînons, préférablement signifiant hydrogène, un radical alkyle présentant 1 à 20 atomes de carbone ou un radical $[-X_i]_n-H$.

w signifie un nombre entier positif et

x, y et z signifient indépendamment les uns des autres zéro ou un nombre entier positif,

- dans lequel n signifie un nombre entier positif, et

- dans lequel chaque X_i pour i = 1 à n, indépendamment les uns des autres, est choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ et $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, préférablement choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,

$-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ et $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ et $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ et le plus préférablement choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ et $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, et en particulier choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ et $-CH(CH_3)-CH_2-O-$

à la condition que

- la somme de x, y et z soit différente de zéro

- au moins l'un des radicaux R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ ne soit pas hydrogène et

- au moins l'un des radicaux R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ représente un radical $[-X_i]_n-H$,

dans des essences pour éviter et/ou diminuer la formation de dépôts au niveau de buses d'injection dans des moteurs à essence à injection directe et/ou pour l'élimination et/ou la diminution de dépôts présents au niveau de buses d'injection dans des moteurs à essence à injection directe.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le radical R est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-éthylène, le 1,2-propylène, le 1,3-propylène, le 1,2-butylène, le 1,3-butylène, le 1,4-butylène, le 1,5-pentylène, le 1,6-hexylène, le 1,8-octylène et le 1,10-décylène.

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶, dès lors qu'ils ne représentent pas un radical $[-X_i]_n-H$, sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe constitué par hydrogène et un radical alkyle présentant 1 à 12 atomes de carbone.

4. Utilisation selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , dès lors qu'ils ne représentent pas un radical $[-X_i]_n-H$, sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, iso-propyle, n-propyle, n-butyle, sec-butyle et tert-butyle.

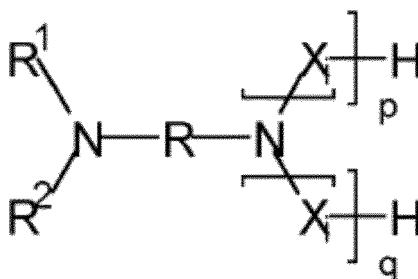
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé est un composé de formule (I).

6. Utilisation selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** $x = 1$ ou 2 et R est 1,2-éthylène, 1,2-propylène ou 1,3-propylène.

7. Utilisation selon la revendication 5 ou 6, **caractérisée en ce que** R^1 et R^2 sont à chaque fois indépendamment l'un de l'autre C_{1-4} alkyle et R^3 et R^4 sont à chaque fois indépendamment l'un de l'autre un radical $[-X_i]_n-H$.

8. Utilisation selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** chaque X_i pour $i = 1$ à n , indépendamment les uns des autres, est choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ et $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé (A) satisfait à la formule (III),



dans laquelle

R^1 , R^2 et X_i possèdent les significations mentionnées ci-dessus et p et q signifient indépendamment l'un de l'autre un nombre entier positif.

10. Utilisation selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** la somme de p et q est de 2 à 50.

11. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les radicaux dans la formule (I) possèdent les significations suivantes :

(Ia) R est 1,2-éthylène, $w = 1$, R^1 à R^3 sont méthyle et R^4 est une chaîne $[-X_i]_n-H$

(Ib) R est 1,2-éthylène, $w = 1$, R^1 et R^2 sont méthyle et R^3 et R^4 sont chacun indépendamment l'un de l'autre une chaîne $[-X_i]_n-H$

(Ic) R est 1,2-propylène, $w = 1$, R^1 et R^2 sont méthyle et R^3 et R^4 sont chacun indépendamment l'un de l'autre une chaîne $[-X_i]_n-H$

(Id) R est 1,3-propylène, $w = 1$, R^1 et R^2 sont méthyle et R^3 et R^4 sont chacun indépendamment l'un de l'autre une chaîne $[-X_i]_n-H$

(Ie) R est 1,3-propylène, $w = 1$, R^1 et R^2 sont éthyle et R^3 et R^4 sont chacun indépendamment l'un de l'autre une chaîne $[-X_i]_n-H$

(If) R est 1,3-propylène, $w = 1$, R^1 et R^2 sont n-butyle et R^3 et R^4 sont chacun indépendamment l'un de l'autre une chaîne $[-X_i]_n-H$ et

(Ig) R est 1,2-éthylène, $w = 1$, R^1 à R^4 sont une chaîne $[-X_i]_n-H$.

12. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les radicaux dans la formule (II) possèdent les significations suivantes :

(IIa) R est 1,2-éthylène, x et y sont 1, $z = 0$ et R^1 à R^4 et R^6 sont chacun indépendamment les uns des autres

une chaîne $[-X_i-]_n-H$

(IIb) R est 1,2-propylène, x et y sont 1, z = 0 et R^1 à R^4 et R^6 sont chacun indépendamment les uns des autres une chaîne $[-X_i-]_n-H$, et

(IIc) R est 1,3-propylène, x et y sont 1, z = 0 et R^1 à R^4 étant chacun indépendamment les uns des autres une chaîne $[-X_i-]_n-H$ et R^6 est C_1- à C_{20} -alkyle.

13. Utilisation selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** les radicaux dans la formule (III) possèdent les significations suivantes :

(IIIa) R est 1,2-éthylène et R^1 et R^2 sont méthyle

(IIIb) R est 1,2-éthylène et R^1 et R^2 sont éthyle

(IIIc) R est 1,2-éthylène et R^1 et R^2 sont n-butyle

(IIId) R est 1,2-éthylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 1,4-butylène

(IIIe) R est 1,2-éthylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 1,5-pentylène

(IIIff) R est 1,2-éthylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 3-oxa-1,5-pentylène

(IIIg) R est 1,2-propylène et R^1 et R^2 sont méthyle

(IIIh) R est 1,2-propylène et R^1 et R^2 sont éthyle

(IIIi) R est 1,2-propylène et R^1 et R^2 sont n-butyle

(IIIj) R est 1,2-propylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 1,4-butylène

(IIIk) R est 1,2-propylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 1,5-pentylène

(IIIll) R est 1,2-propylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 3-oxa-1,5-pentylène

(IIIlm) R est 1,3-propylène et R^1 et R^2 sont méthyle

(IIIln) R est 1,3-propylène et R^1 et R^2 sont éthyle

(IIIlo) R est 1,3-propylène et R^1 et R^2 sont n-butyle

(IIIlp) R est 1,3-propylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 1,4-butylène

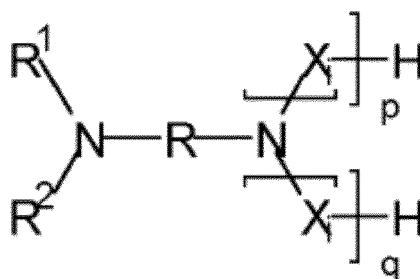
(IIIlq) R est 1,3-propylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 1,5-pentylène, et

(IIIlr) R est 1,3-propylène et R^1 et R^2 sont ensemble une chaîne 3-oxa-1,5-pentylène.

14. Concentrés d'additifs pour carburant, contenant,

(A) 1 à 50 % en poids d'au moins un composé de formule (I), (II) ou (III), tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 13,

dans lesquelles chaque X_i pour $i = 1$ à n , indépendamment les uns des autres, est choisi dans le groupe constitué par $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ et $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, et le composé (A) satisfait à la formule (III),



dans laquelle

R^1 , R^2 et X_i possèdent les significations mentionnées ci-dessus et

p et q signifient indépendamment l'un de l'autre un nombre entier positif

(B1) 20 à 96,75 % en poids d'au moins un composé (B1a), qui est une polyisobutèneamine, qui peut être obtenue par hydroformylation et amination réductrice ultérieure, tout particulièrement préférablement avec de l'ammoniac, de polyisobutène doté d'un $M_n = 300$ à 5 000,

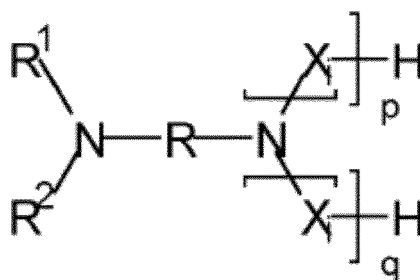
(B2) 2 à 30 % en poids d'au moins une huile porteuse, choisie dans le groupe constitué par des polyoléfines, des (poly)esters, des (poly)alcoylates, des polyéthers, des polyétheramines aliphatiques, des polyéthers amor-

cés par un alkylphénol, des polyétheramines amorcées par un alkylphénol et des esters d'acides carboxyliques d'alcanols présentant de 6 à 24 atomes de C, ainsi que (B3) 0,25 à 10 % en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion, choisi dans le groupe constitué par des acides monocarboxyliques, des acides dicarboxyliques et des poly(acide carboxylique), des sels d'ammonium d'acides carboxyliques organiques et des composés aromatiques hétérocycliques, présentant au moins 12 atomes de carbone, à la condition que la somme de tous les composants totalise toujours 100 % en poids.

15. Compositions de carburant, contenant,

(A) 20 à 2 000 ppm en poids d'au moins un composé de formule (I), (II) ou (III), tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 13,

dans lesquelles chaque X_i pour $i = 1$ à n , indépendamment les uns des autres, est choisi dans le groupe constitué par $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-$ et $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{O}-$, et le composé (A) satisfait à la formule (III),



dans laquelle

R^1 , R^2 et X_i possèdent les significations mentionnées ci-dessus et p et q signifient indépendamment l'un de l'autre un nombre entier positif,

(B1) 50 à 1 000 ppm en poids d'au moins un composé (B1a), qui est une polyisobutèneamine, qui peut être obtenue par hydroformylation et amination réductrice ultérieure, tout particulièrement préférablement avec de l'ammoniac, de polyisobutène doté d'un $\text{Mn} = 300$ à 5 000,

(B2) au moins une huile porteuse, choisie dans le groupe constitué par des polyoléfines, des (poly)esters, des (poly)alcoylates, des polyéthers, des polyétheramines aliphatiques, des polyéthers amorcés par un alkylphénol, des polyétheramines amorcées par un alkylphénol et des esters d'acides carboxyliques d'alcanols présentant de 6 à 24 atomes de C,

(B3) au moins un inhibiteur de corrosion, choisi dans le groupe constitué par des acides monocarboxyliques, des acides dicarboxyliques et des poly(acide carboxylique), des sels d'ammonium d'acides carboxyliques organiques et des composés aromatiques hétérocycliques, présentant au moins 12 atomes de carbone,

(C) au moins une essence ainsi que

éventuellement au moins un alcool, préférablement au moins un alcool en C_{1-4} , particulièrement préférablement le méthanol ou l'éthanol, tout particulièrement préférablement l'éthanol.

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 700985 A1 [0002]
- WO 2011076949 A [0003]
- DE 10316871 A1 [0004]
- EP 310875 A1 [0004]
- EP 905217 A [0006]
- WO 2013076024 A [0042]
- WO 9424231 A [0052]
- WO 9703946 A [0053]
- DE 19620262 A [0054]
- WO 9603367 A [0055]
- WO 9603479 A [0055]
- EP 476485 A [0056]
- EP 307815 A [0057]
- WO 8701126 A [0057]
- EP 639632 A [0058]
- EP 310875 A [0059] [0070]
- EP 356725 A [0059] [0070]
- EP 700985 A [0059] [0070] [0118]
- US 4877416 A [0059] [0070]
- DE 3838918 A [0060] [0071]
- US 4849572 A [0061]
- EP 831141 A [0062]
- DE 3826608 A [0072]
- DE 4142241 A [0072]
- DE 4309074 A [0072]
- EP 0452328 A [0072]
- EP 0548617 A [0072]
- DE 10102913 A [0074]
- WO 2014023853 A [0115]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D. C. ARTERS et al.** SAE Tech Paper Ser 2000, International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Paris, France, 19. Juni 2000 [0005]
- **H. L. SANDERS et al.** Journal of the American Oil Chemists Society, 1969, vol. 46, 167-170 [0042]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61788-89-4 [0075]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 109-55-7 [0096]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 75-56-9 [0096]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 106-88-7 [0096]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 102-60-3 [0096]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 111-40-0 [0096]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 27458-92-0 [0096]