

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 484 736 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91118032.1**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 1/22**

22 Anmeldetag: **23.10.91**

30 Priorität: **09.11.90 DE 4035609**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.05.92 Patentblatt 92/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

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

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

54 **Kraftstoffe für Ottomotoren.**

57 Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen Von mono- oder dialkoxylierten Polyisobutylaminen als Additive zur Vergaserreinigung, Ventilreinigung und Ölschlamm dispergierung.

EP 0 484 736 A1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

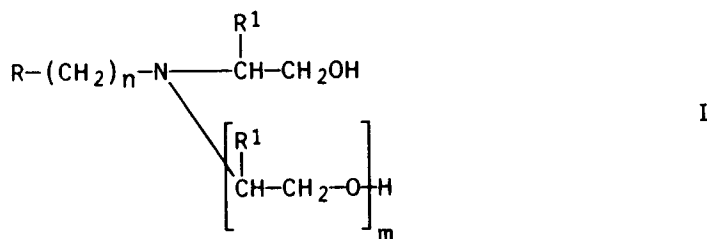
Als Detergens-Komponente in der Mischung mit dem erfindungsgemäßen Dispergator kann prinzipiell jedes bekannte, der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 221 f. oder bei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

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

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

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

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



zugemischt, in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und m und n unabhängig voneinander die Zahlen 0 oder 1 bedeutet. Das Verhältnis von (A) zu (B) beträgt in der Regel 1 : 2 bis 10 : 1.

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

10 Das verwendete Polyisobuten hat ein Molekulargewicht zwischen 500 und 5000, vorzugsweise zwischen 800 und 1500. Es wird nach bekanntem Verfahren durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten, wobei nach Abbruch der Polymerkette im zuletzt eingebauten Monomeren eine reaktive Doppelbindung verbleibt, die zum Zwecke der weiteren Funktionalisierung genutzt werden kann.

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

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

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

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

30

35

40

45

50

55

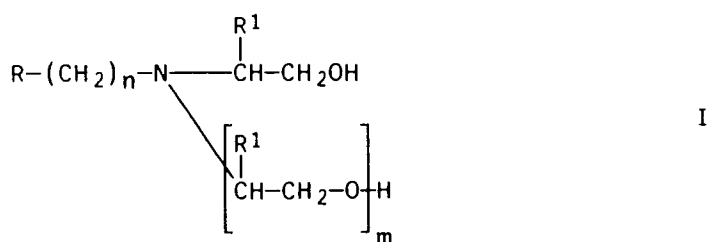
Rating

Motorenteil	Grundwert	Zusatz von 125 ppm Polyisobutylamin + 125 ppm ethoxy-lieretes Polyisobutylamin	Zusatz von 250 ppm nicht ethoxyliertem Polyisobutylamin
Zylinderkopfhabe	8.7	9.2	8.9
Ölverteilungsrohr	8.3	9.3	8.5
Zylinderkopf	8.3	9.5	8.5
Ölwanne	8.2	9.5	8.9
Steuergehäusedeckel	8.5	9.6	8.6
Mittelwert	8.4	9.4	8.7

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

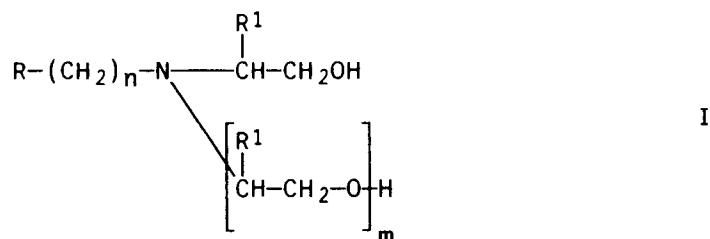
Patentansprüche

- 10 1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen
 (A) eines Kraftstoff-Detergens und
 (B) eines Dispergators der allgemeinen Formel I



in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, m und n unabhängig voneinander die Zahlen 0 oder 1 bedeutet.

2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyisobutylaminen, Ethylendiamintetraessigsäureamiden und/oder -imiden sowie Polyetheraminen.
3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie jeweils 50 bis 5000 ppm an Detergens und der Verbindungen der Formel I enthalten, in der R¹ Wasserstoff bedeutet.
4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 800 bis 1500 bedeutet.
5. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, die durch Hydroformylierung eines Polyisobutens R', hydrierende Aminierung und Umsetzung mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid in Gegenwart von Wasser hergestellt sind, wobei R' das gegenüber dem Rest R um ein Wasserstoffatom ärmere Olefin bedeutet.
6. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Kraftstoffdetergenzien, Vereisungsverhinderer, Korrosionsinhibitoren und/oder Antioxydantien enthalten.
7. Verwendung von geringen Mengen
 (A) eines Kraftstoff-Detergens und
 (B) eines Dispergators der allgemeinen Formel I



EP 0 484 736 A1

in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, m und n unabhängig voneinander die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, in Kraftstoffen für Ottomotoren.

- 5 **8.** Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyisobutylaminen, Ethylendiamintetraessigsäureamiden und/oder -imiden sowie Polyetheraminen.
- 10 **9.** Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe jeweils 50 bis 5000 ppm an Detergens und der Verbindungen der Formel I, in der R¹ Wasserstoff bedeutet, enthalten.
- 15 **10.** Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe Verbindungen der Formel I, in der R einen Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 800 bis 1500 bedeutet, enthalten.
- 20 **11.** Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe Verbindungen der Formel I enthalten, die durch Hydroformylierung eines Polyisobutens R', hydrierende Aminierung und Umsetzung mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid in Gegenwart von Wasser hergestellt sind, wobei R' das gegenüber dem Rest R um ein Wasserstoffatom ärmere Olefin bedeutet.
- 25 **12.** Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe weitere Kraftstoffdetergenzien, Vereisungsverhinderer, Korrosionsinhibitoren und/oder Antioxydantien enthalten.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)	
X	US-A-3 960 515 (HONNEN)	1-3,6-9, 12	C10L1/22	
Y	* das ganze Dokument *	4,5,10, 11		
P,Y	DE-A-3 942 860 (BASF) * das ganze Dokument *	4,5,10, 11		
Y	GB-A-1 083 610 (CHEVRON) * das ganze Dokument *	1-4, 6-10, 12		
Y	US-A-3 407 051 (THOMPSON ET AL.) * Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 11 *	1-4, 6-10, 12		
D,Y	EP-A-0 356 725 (BASF) * Seite 6, Zeile 16 - Zeile 42 *	1-4, 6-10, 12		
D,A	EP-A-0 244 616 (BASF) * das ganze Dokument *	2,8		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 247 301 (HONNEN) * das ganze Dokument *	2,8		C10L
D,A	EP-A-0 188 786 (BASF) * das ganze Dokument *	2,8		
A	EP-A-0 277 345 (BASF) * das ganze Dokument *	2,8		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
DEN HAAG	16 DEZEMBER 1991	DE LA MORINERIE		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
O : mündliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
P : Zwischenliteratur				