

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88115566.7**

51 Int. Cl.4: **C10L 1/22**

22 Anmeldetag: **22.09.88**

30 Priorität: **30.09.87 DE 3732908**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.89 Patentblatt 89/15

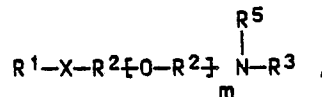
84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

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

72 Erfinder: **Franz, Dieter, Dr.**
Horst-Schork-Strasse 75
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Gousetis, Charalampos, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 98
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Jakob, Claus Peter**
Berliner Ring 18
D-6806 Viernheim(DE)
Erfinder: **Mach, Helmut, Dr.**
Dantestrasse 5
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Rath, Hans-Peter, Dr.**
Friedhofstrasse 7
D-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: **Starke, Klaus**
Halbergstrasse 5
D-6719 Weisenheim(DE)

54 **Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren.**

57 **Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen eines Polyetheramins der Formel I**

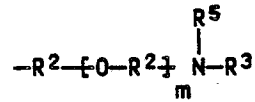


in der R¹ den Rest eines ein oder mehrwertigen Alkohols, oder eines Amins jeweils mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoffatom oder eine

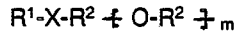
$\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ N \end{array}$ -Gruppe,

in der R⁴ für einen zweiten Rest R¹ oder einen zweiten Rest

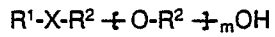
EP 0 310 875 A1



steht, R² den aus Propylen- oder Butylenoxid stammenden Alkylenrest, m die Zahlen 5 bis 100 und R³ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R⁵ Wasserstoff und R⁵ und R³ jeweils ferner den Rest



bedeuten können, das Molekulargewicht M_N 500 bis 5000 beträgt und wobei die Polyetheramine durch Aminierung von Polyethern der Formel II



in der R¹, X, R² und m die genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen hergestellt sind.

Die neuen Etheramine-Additive bewirken eine verbesserte ventiltreinigende Wirkung.

Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen eines Polyetheramins enthalten, wobei das Polyetheramin durch Aminierung von Polyethern hergestellt ist.

Polyetheramine sind als Kraftstoffadditive zur Reinhaltung und Reinigung von Vergasern, Einspritzdüsen und Ventilen bekannt und z.B. Gegenstand der PCT-Anmeldung WO 85/01956 oder der EP-B1 0 100 665.

5 Dort sind Verbindungen beschrieben, die ausgehend von Ethylenchlorhydrin, Alkoxylierung, Verätherung der Endhydroxylgruppe und Ersatz des Chloratoms durch eine Aminogruppe hergestellt werden.

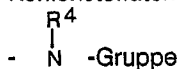
Obgleich diese Polyetheramine ausgezeichnete Ventiltreiniger mit ausgeprägtem Reinigungseffekt im Einlaßsystem des Motors sind, haben Sie den Nachteil eines von der Herstellung verbleibenden Chlorgehalts. Kraftstoff- oder Ölzusätze, die Chlor enthalten, sind jedoch aus Gründen der Korrosion und des
10 Umweltschutzes unerwünscht.

Es bestand daher die Aufgabe chlorfreie, als Kraftstoffadditive geeignete Polyetheramine bereitzustellen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, die bekannten Polyetheramine in ihrer Wirkung zu verbessern, bzw. mit geringer Aufwandmenge die gleiche Wirkung zu erzielen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen
15 Polyetheramine enthalten, eine sehr gute Ventil- und Vergaserreinigungswirkung haben und kein Chlor aufweisen, wenn die Polyetheramine solche der Formel I

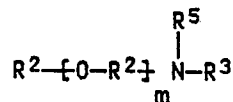


sind, in der R^1 den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols, oder eines Amins jeweils mit 2 bis 30
25 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoffatom oder eine



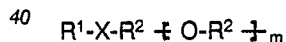
in der R^4 für einen zweiten Rest R^1 oder einen zweiten Rest

30

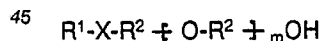


35

steht, R^2 den aus Propylen- oder Butylenoxid stammenden Alkylenrest, m die Zahlen 5 bis 100 und R^3 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R^5 Wasserstoff und R^5 und R^3 jeweils
40 ferner den Rest



bedeuten können, das Molekulargewicht M_N 500 bis 5000 beträgt und wobei die Polyetheramine durch Aminierung von Polyethern der Formel II



in der R^1 , X, R^2 und m die genannten Bedeutungen haben, mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen hergestellt sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine werden im allgemeinen in zwei Stufen synthetisiert. In einem ersten Schritt stellt man durch Propoxylierung und/oder Butoxylierung von Alkoholen oder
50 Aminen in an sich bekannter Weise Verbindungen der Formel II her.

Als Alkanol kommen dabei ein- oder mehrwertige Alkohole in Betracht, wobei jedoch bei mehrwertigen Alkoholen das Verhältnis von OH- zu $CH=2$ -Gruppen nicht größer als 1:3 sein soll. Die bevorzugten Monoalkohole sind insbesondere verzweigte Alkanole mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis

15 Kohlenstoffatomen. Im einzelnen kommen als Starter neben Ethanol, den n- und Isoalkoholen des Propanols, Butanols, Pentanols, Hexanols, Oktanols wie 2-Ethyl-hexanol, Nonanol und Dekanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol sowie Alfole der allgemeinen Formel



in der n 1 bis 11 bedeuten in Betracht. Schließlich sind Oxoalkohole auf Basis von α -Olefinen mit 5 bis 30 C-Atomen insbesondere Diisobuten-Codimer, Tri- bis Dekamer-propylen und Di- bis Octamerbuten zu nennen. Als Diöle kommen z.B. Hexandiol und Dodekandiol in Betracht, doch müssen hier bei der
10 Alkoxilierung größere Butylenoxid-Mengen verwendet werden, so daß Diöle weniger bevorzugt sind.

Es ist aber auch möglich, das Hydroformylierungsprodukt eines niedrigmolekularen Polyisobutens d.i. ein Polyisobutylenalkohol mit 33 bis 61 Kohlenstoffatomen zu alkoxylieren.

Die als Starter zu verwendenden Amine sind in der Regel primäre und sekundäre Monoamine insbesondere verzweigte Alkylamine mit 3 bis 30, vorzugsweise 4 bis 15, C-Atomen. Im einzelnen kommen
15 z.B. die den oben genannten Alkoholen entsprechende Amine in Betracht.

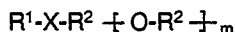
Aus Kostengründen und weil weniger einheitliche Produkte entstehen, sind Amine jedoch weniger als Starter geeignet als die Alkohole.

Die Alkoxylierung mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgt in an sich bekannter Weise. Eine allgemeine Herstellvorschrift wird weiter unten angegeben. Die Menge an Propylenoxid bzw. Butylenoxid
20 kann in weiteren Bereichen schwanken. In der Regel verwendet man 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Mol Starter. Die angewandte Menge und die Wahl von Propylenoxid oder Butylenoxid hängt jedoch davon ab, welches Startermolekül verwendet wurde. Enthält das Startermolekül einen langkettigen hydrophoben Rest wie Polyisobutylenalkohol, können größere Mengen Propylenoxid zur Anwendung kommen, ja, es können sogar geringe Mengen Ethylenoxid toleriert werden, obgleich Ethylenoxid normalerweise nicht verwendet wird.
25

Insgesamt gilt, daß die Polyalkoxide und deren Menge so gewählt werden, daß eine Mindestlöslichkeit von 50 Gew.% in einem Kohlenwasserstoff z.B. Toluol oder Mineralöl SN 200 zur Herstellung eines Masterbatch gewährleistet ist.

In einer zweiten Stufe werden dann die Polyether im allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung einer
30 Aminierung nach an sich bekannten Methoden unterworfen. Unter Aminierung wird dabei die Einführung einer -NHR³-Gruppe in den Polyether mit endständiger OH-Gruppe unter Wasserabspaltung verstanden. Die Methodik ist im einzelnen in Houben-Weyl 11/1, Kapitel IIb, Seiten 108 - 134 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird.

Wie bei allen aminierenden Hydrierungen können die noch freien Wasserstoffatome am Stickstoff durch
35 weitere Reste



ersetzt werden und es entsteht ein Gemisch von primären, sekundären und tertiären Aminen.

Die Aminierungsreaktion wird zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 160 und 250 °C und Drücken bis
40 zu 600 bar, vorzugsweise 80 - 300 bar durchgeführt. Als Katalysatoren kommen vorzugsweise kobalt- und nickelhaltige Katalysatoren auf Trägern wie SiO₂ oder Al₂O₃, aber auch Raney Nickel oder Raney Kobalt kommen in Frage. Ein quantitativer Umsatz der OH Gruppen ist für den Anwendungszweck nicht erforderlich, besonders dann, wenn der als Ausgangsverbindung der Formel II benutzte Polyether auch als Trägeröl
45 für die Benzinadditivformulierung verwendet wird. Der Teilumsatz kann sogar vorteilhaft sein, da man höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erhält. Im allgemeinen wendet man bei der Aminierung das Ammoniak bzw. das Amin im Überschuß z.B. im 10- bis 60fachen, vorzugsweise 15- bis 40fachen molaren Überschuß an. Dabei ist die Verwendung von Ammoniak bevorzugt. Als primäre Amine für die Aminierung sind vor allem Methyl-, Ethyl- oder Butylamin zu nennen.

Als Kraftstoff kommen verbleites und unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine
50 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 Polyetheraminen enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxydantien, Detergents etc.

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

Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie paraPhenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 2,4-di-tert-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraft- und Schmierstoffen zugesetzt.

5 Als Vergaser-, Injector- und Ventildetergents sind ferner gegebenenfalls Amide und Imide des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids, Polybutenamine, Polybutenpolyamine sowie langkettige Carbonamide und -imide in den Kraftstoffen enthalten.

Als Trägeröle für Konzentrate der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine können Mineralöle des Viskositätsbereiches SN 500-900, aber auch Brightstock und Syntheseöle wie Polyalphaolefin,
10 Trimellithsäureester oder Polyether eingesetzt werden. Die Ester sollten möglichst langkettige, verzweigte Alkohole größer C_8 , die Polyether vorzugsweise langkettige Starter und hohe PO- oder BuO-Gehalte, bezogen auf die Alkylenoxidmenge, im Molekül enthalten.

Die Kraftstoffe enthalten die Polyetheramine der Formel I in der Regel in Mengen von 10 bis 2000 ppm bezogen auf das reine Polyetheramin. Meist sind aber bereits 20 bis 1000 ppm, vorzugsweise 40 bis 400
15 ppm, ausreichend.

Im folgenden wird die Herstellung der Polyetheramine und ihre Wirkung im Motor im einzelnen erläutert.

20 Herstellungsbeispiel

1. Die Herstellung der Polyether erfolgt nach bekannten Verfahren der Oxalkylierung mit Alkali.

25 a) Starter Alkohol

Im einen Autoklaven mit Rührer werden bezogen auf den gesamten Ansatz 0,1 Gew.% KOH fein pulverisiert im Alkohol unter Rühren verteilt und bei 200 mbar auf $130^\circ C$ erhitzt. Dabei werden restliche
30 Wasserspuren abgezogen. Dann wird der Autoklav geschlossen und Alkylenoxid so zudosiert, daß ein Druck von 6 bar nicht überschritten wird. Die Dosierung verschiedener Alkylenoxide kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen, so daß statistische Polyether oder Blöcke entstehen mit mehr oder minder scharfen Übergängen. Nach Zulaufende der Alkylenoxide fällt der Druck im Verlauf von 3 bis 10 h auf 2 bis 3 bar. Ist dieser Druck erreicht, kühlt man auf $80^\circ C$ und entspannt über ein Membranventil und evakuiert bis auf 20 bis 30 mbar. Nach Aufrechterhalten des verminderten Drucks für ca. 1 h, setzt man dann äquivalente
35 Mengen sauren Ionenaustauschers zur Entfernung von Kalium zu und filtert.

b) Starter Amine

40 Für die Umsetzung mit Aminen ist eine Vorreaktion notwendig. Dazu werden im Autoklaven unter Rühren die Amine mit 1 bis 4 moläquivalenten Alkylenoxid, je nach Zahl der N-H Bindungen des Amins ($NH_2 = 2 N-H$) und 5 Gew.% Wasser versetzt und man rührt bei $130^\circ C$ ca. 10 h. Danach wird auf $80^\circ C$ abgekühlt, entspannt und bis auf 30 bis 40 mbar evakuiert. Dabei wird Wasser quantitativ entfernt. Danach setzt man wie unter a) beschrieben mit Zugabe von pulverisierter KOH die Alkoxylierung fort.

45 2. Die gemäß a) und b) hergestellten Polyether werden im allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung der nachfolgenden Aminierung unterworfen. Bei höheren Polyetherviskositäten empfiehlt sich jedoch eine Verdünnung mit Lösemittel, vorzugsweise verzweigte Aliphaten wie Isododekan, so daß man eine Viskosität von 50 - 200 mm^2/s bei $20^\circ C$ erhält. 800 g Polyether oder Polyetherlösung werden mit 1 l Ammoniak und 100 g Raney-Nickel in einem 5 l-Rollautoklaven mit 200 bar Wasserstoff bei $180^\circ C$ 5 Stunden lang
50 behandelt. Nach dem Abkühlen trennt man den Katalysator durch Filtrieren ab, verdampft überschüssiges Ammoniak und destilliert das Reaktionswasser azeotrop oder unter leichtem Stickstoffstrom ab.

55

Beispiele

Nach den unter 1 a) b) und 2 angegebenen Methoden wurden folgende Produkte hergestellt:

A: Starter: iso-Tridekanol (aus Tetramerpropylen)

5 Alkylenoxid: PO/BuO Gewichtsverhältnis 1:1

Molgewicht M_N : 1950

Aminzahl: 31

B: Starter: iso-Tridekanol (aus Trimerbuten)

Alkylenoxid: BuO

10 Molgewicht M_N des Polyethers: 730

Aminzahl: 92

C: Starter: Polyisobutylalkohol M_N 455

Alkylenoxid: PO

Molgewicht M_N des Polyethers: 890

15 Aminzahl: 73

D: Starter: Diisotridecylamin

Alkylenoxid: PO/BuO Gewichtsverhältnis 70/30

Molgewicht M_N des Polyethers: 1650

Aminzahl: 41

20 E: Wie A, jedoch mit dem Ausgangsprodukt der Aminierung und Mineralöl SN 800 im Gewichtsverhältnis 1:2:1 (Aminoether:Polyether:Mineralöl) verdünnt

F: Mischung des Ausgangs-Polyethers gemäß B, Polyetheramin gemäß B und Schmieröldispersant aus Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und Triethylentetramin (MV 2:1) im Gewichtsverhältnis 6:2:1, wobei das eingesetzte Polyisobutenderivat nur 60 % Wirksubstanz enthält

25

Durchführung der motorischen Prüfungen

30 Die motorischen Prüfungen mit den Additiven bzw. Additivpaketen wurden auf einem Daimler Benz M 102.980 Motor mit nachfolgendem Wechsellastprogramm durchgeführt.

Wechsellastprogramm		
Laufzeit (s)	Drehzahl (1/min)	Last (Nm)
30	800	0
60	3000	8,34
60	1300	4,6
120	1850	5,44

35

40

45 Die Laufzeit betrug 60 Stunden, die Zahl der Zyklen 800. Als Kraftstoff wurde unverbleites, alkoholhaltiges Superbenzin (3 % Methanol, 2 % tert. Butanol), als Motorenöl, das Referenzöl des Opel Kadett Tests CEC-F-O₂-C-79, RL 51 verwendet.

45

50 Die Auswertung der Einlaßventile erfolgt gravimetrisch. Dazu werden die Einlaßventile nach dem Ausbau an ihrer Unterseite sorgfältig mechanisch von Ablagerungen aus dem Verbrennungsraum befreit. Danach werden oberflächlich haftende, leicht lösliche Anteile auf den Ventilen durch Eintauchen in Cyclohexan entfernt und die Ventile durch Schwenken an der Luft getrocknet. Diese Behandlung wird insgesamt zweimal vorgenommen. Anschließend werden die Einlaßventile gewogen. Aus der Gewichts-
differenz zwischen dem Ventilgewicht vor und nach dem Versuch ergibt sich die Menge an Ablagerungen pro Einlaßventil. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

50

55

Tabelle 1:

Prüfung der Einlaßventilbelastung mit einem Daimler Benz M 102.980 Motor auf dem Prüfstand mit 400 mg Additiv/kg unverbleites, alkoholhaltiges Superbenzin gemäß DIN 51607, 280 l, Motorenöl RL 51, Versuchsdauer 60 h,

10

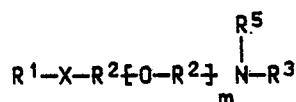
Nr.	Beispiel	Ventilablagerung mg/Einlaßventil
1	Grundwert	381
2	A	0
3	B	0
4	C	0
5	D	0
6	E	2
7	F	0

25

Ansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen eines Polyetheramins, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetheramin ein solches der Formel I

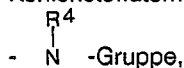
30



35

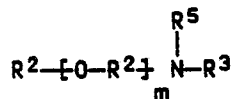
ist, in der R^1 den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols, oder eines Amins jeweils mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoffatom oder eine

40



in der R^4 für einen zweiten Rest R^1 oder einen zweiten Rest

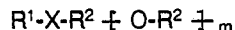
45



50

steht, R^2 den aus Propylen- oder Butylenoxid stammenden Alkylenrest, m die Zahlen 5 bis 100 und R^3 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R^5 Wasserstoff und R^5 und R^3 jeweils ferner den Rest

55



bedeuten können, das Molekulargewicht M_N 500 bis 5000 beträgt und wobei die Polyetheramine durch Aminierung von Polyethern der Formel II



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 440 029 (LITTLE et al.) * Insgesamt *	1-4	C 10 L 1/22
A	EP-A-0 181 140 (ATLANTIC RICHFIELD CO.) * Insgesamt *	1-4	
A	US-A-4 392 867 (SUNG et al.) * Ansprüche; Spalte 2, Zeilen 12-16; Spalte 3 *	1-4	
A	US-A-3 309 182 (CROWLEY et al.) * Insgesamt *	1,2,4	
A	US-A-4 323 709 (KWONG) * Insgesamt *	1	
D,A	EP-A-0 100 665 (CHEVRON RESEARCH CO.) * Seite 8 *	1-4	
A	WO-A-8 404 754 (CHEVRON RESEARCH CO.) * Seiten 10,14 *	1,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	US-A-3 448 154 (BROADHEAD et al.) * Insgesamt *	1	C 10 L
A	US-A-3 654 370 (YEAKEY) * Insgesamt *	1	
D,A	E. MÜLLER: "METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE", Houben-Weyl, 4. Auflage, Band XI, Teil 1: "Stickstoffverbindungen II", 1957, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, DE; Seiten 108-134, Kapitel IIb: "Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe"		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-11-1988	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			