



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
19.08.92 Patentblatt 92/34

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10L 1/18, C08G 65/28**

②① Anmeldenummer : **90108498.8**

②② Anmeldetag : **07.05.90**

⑤④ **Kraftstoffzusammensetzungen mit einem Gehalt an Alkoxylierungsprodukten.**

③⑩ Priorität : **19.05.89 DE 3916365**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
22.11.90 Patentblatt 90/47

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
19.08.92 Patentblatt 92/34

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 092 256
EP-A- 0 277 345
EP-A- 0 302 487
EP-A- 0 356 726
DE-C- 1 047 525
FR-A- 1 317 217
FR-A- 1 425 263
GB-A- 1 217 468
US-A- 3 859 318
US-A- 3 901 665

⑦③ Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder : **Rath, Hans Peter, Dr.**
Friedhofstrasse 7
W-6718 Gruenstadt (DE)
Erfinder : **Hoffmann, Herwig, Dr.**
Knietschstrasse 21
W-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder : **Vogt, Volker, Dr.**
Rieslingweg 8
W-6706 Wachenheim (DE)
Erfinder : **Horler, Hans, Dr.**
Bürgermeister-Lang-Strasse 50
W-6102 Pfungstadt (DE)
Erfinder : **Mach, Helmut, Dr.**
Dantestrasse 5
W-6900 Heidelberg (DE)
Erfinder : **Thomas, Jürgen, Dr.**
Merowinger Strasse 5
W-6701 Fussgoenheim (DE)

EP 0 398 100 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen mit verbesserten Eigenschaften, mit einem Gehalt an Alkoxylierungsprodukten, die durch Umsetzung von Oxoölen, Fraktionen dieser Oxoöle oder teilveresterten Carbonsäuren mit Oxoölen oder Oxoölfractionen, mit Alkylendioxyden mit 2 bis 4 C-Atomen insbesondere mit Propendioxyd und/oder Butendioxyden und/oder in untergeordneten Mengen Ethenoxyd erhalten werden. Insbesondere betrifft die Erfindung Kraftstoffzusammensetzungen für Ottomotoren.

Es ist bekannt, daß man durch Zusatz verschiedener Additive zum Benzin die Reinhaltung von Vergasern, Einspritzdüsen, Ansaugrohren und Einlaßventilen verbessern und die Emissionen unerwünschter Bestandteile der Auspuffgase dadurch verringern kann. Im allgemeinen setzt man dem Benzin sogenannte Additivpakete in Mengen bis zu 2 500 mg/kg zu. Diese bestehen meist aus Kraftstoffdetergentien, Korrosionsinhibitoren, Oxidationsinhibitoren, Vereisungsverhinderern, Trägerölen und Lösemitteln.

Trägeröle haben vor allem die Aufgabe, das sogenannte Ventilstecken zu verhindern und für eine bessere Verteilung der Detergentien zu sorgen. Darüber hinaus sollen Polyether und Ester als Trägeröle die Zunahme des Oktanzahlbedarfs von Motoren bei steigender Betriebsstundenzahl verringern und schließlich ein möglichst niedriges Niveau des Oktanzahlbedarfs einstellen.

Die Verwendung von Estern als Benzinzusatz ist seit langem bekannt und z.B. in der DE-OS 21 29 461, DE-OS 19 64 785, DE-OS 23 16 535 oder GB 21 17 468 beschrieben. Besonders gute Wirkung haben Ester mit mehr als 35 Kohlenstoffatomen, insbesondere dann, wenn die Alkoholkomponente stark verzweigt ist, d.h. durch Oxidierung von Oligomeren von Propen und Butenen, insbesondere von n-Butenen, hergestellt worden ist. Bei Verwendung von aromatischen Tri- und Tetracarbonsäuren kann man mit relativ kurzkettigen Alkoholen zu dem gewünschten Molekulargewicht in vertretbaren Kondensationszeiten und mit normalem Aufwand für die Katalysatorentfernung gelangen. Der hohe Preis dieser schlecht zugänglichen Säuren ist jedoch ein gravierender wirtschaftlicher Nachteil. Weitaus wirtschaftlicher ist die Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, doch benötigt man für die Herstellung wirksamer Ester dann schwer zugängliche langkettige Alkohole. Durch hohe Kondensationstemperaturen erhält man zwar durchaus vertretbare Kondensationszeiten, doch ist die Aufarbeitung sehr schwierig und zeitintensiv.

Auch die Verwendung von Polyethern auf Alkenoxydbasis ist seit langem bekannt und z.B. in der DE-OS 21 29 461 beschrieben. Hierbei sind Alkenoxyde wie Propendioxyd und Butendioxyde bevorzugt. Unbegrenzt mischbar mit Polyisobuten und Polyisobutenderivaten sind jedoch nur spezielle, überwiegend Butendioxyde enthaltende Polyether. Butendioxyde sind jedoch nur begrenzt verfügbar und der Marktpreis ist entsprechend hoch.

Es bestand daher die Aufgabe, ein hochwirksames, mindestens gleichwertiges Trägeröl mit deutlich niedrigeren Kosten zu synthetisieren und die Nachteile der Estersynthese mit vollständiger Veresterung bzw. Polyetherherstellung mit Alkoxidüberschuß zu umgehen. Überraschenderweise vereinigen Alkoxylierungsprodukte aus Umsetzungsprodukten von Alkenoxyden mit Oxoölen, Oxoölfractionen und mit Oxoölen teilveresterten Carbonsäuren alle Vorteile von Estern und/oder Polyethern in sich, wobei die Einsatzstoffkosten drastisch gesenkt werden können. Die Produkte stellen ausgezeichnete Trägeröle mit z.T. hohem Molekulargewicht dar, wodurch bis zu 30 % der üblichen Detergentien eingespart werden können, ohne daß sich die Benzinqualität, d.h. die reinhaltende Wirkung im Einlaß- und Gemischbildungssystem, verschlechtert.

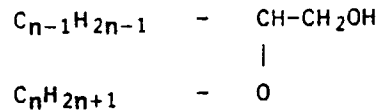
Demgemäß sind Gegenstand der Erfindung Kraftstoffzusammensetzungen, die geringe Mengen, z.B. 0,005 bis 0,2 Gew.% Alkoxylierungsprodukte enthalten, erhältlich durch Umsetzung von Alkylendioxyden mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Propendioxyd und/oder Butendioxyden und/oder in untergeordneten Mengen Ethenoxyd mit Oxoölen, Oxoölfractionen oder mit Oxoölen oder Oxoölfractionen teilveresterten Carbonsäuren, wobei die Oxoöle Destillationsrückstände der Herstellung von Oxoalkoholen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen sind und wobei bevorzugt das Molverhältnis der Alkylendioxyde zu den OH-Gruppen und freien Carboxylgruppen im Oxoöl oder Ester 0,2 bis 30 beträgt. Dabei muß die Menge der Alkoxide mindestens so groß sein, daß alle freien Carboxylgruppen alkoxyliert sind, d.i. ein Molverhältnis Alkenoxyd zu Carboxylgruppen von mindestens 2.

Bei der Herstellung der Alkoxylierungsprodukte sind als Alkenoxyde Propendioxyd und Butendioxyde bevorzugt, insbesondere 1,2-Butendioxyd. Allerdings können auch in untergeordneten Mengen, z.B. bis zu 50 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Carboxyl- und Hydroxylgruppen, an Ethenoxyd eingebaut werden, solange davon nicht die Verträglichkeit der Komponenten von Benzinadditivpaketen beeinträchtigt wird. Dies ist insbesondere bei Herstellung gemäß Beispiel D der Fall. Hier ist sogar der Einsatz reinen Ethylendioxyds gegebenenfalls wirtschaftlich. Die Umsetzung mit Alkenoxyden erfolgt in an sich bekannter Weise und ist z.B. in DE-Patentanmeldung P 38 26 608.3, Herstellungsbeispiel 1, beschrieben.

Die verwendeten Oxoöle oder Oxoölfractionen sind Destillationsrückstände der Herstellung von Oxoalkoholen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen. Die den Oxoölen zugrundeliegenden Oxoalkohole sollten insbesondere mit 13, 17, 21, 25, 29 und 33 Kohlenstoffatomen verzweigt sein und sich von Oligomeren des Propens und von Butenen, insbesondere von n-Butenen ableiten, um bei Raumtemperatur einen flüssigen Zustand der

Oxoöle zu gewährleisten. Ein niedriger Schmelzpunkt weit unter Null °C ist von Vorteil, da sich das Oxoöl in dieser Hinsicht weitgehend wie sein Alkohol verhält.

Die Oxoöle stellen, insbesondere wenn sie sich von Oligomeren von Propen oder Butenen ableiten, Stoffgemische mit weit mehr als 20 Verbindungen dar, die nur z.T. Isomere sind. So enthält z.B. das Oxoöl eines Di-butens neben Säuren, Nonanolen, Dekandiolen, Di-isononylethern, Isononansäurenonylester und größere Mengen von Etheralkoholen der Summenformel $C_{19}H_{40}O_2$. Die Etheralkohole der Oxoöle haben die allgemeine Formel $C_{2n+1}H_{4n+2}O_2$, wobei n für die Anzahl der Kohlenstoffatome des Oxoalkohols steht. Wahrscheinlich entstehen diese Etheralkohole durch Veretherung eines Diols mit einem Alkohol, d.h. im Falle des Dibutens aus Dekandiol und Nonanol. Daraus ergibt sich die vermutete allgemeine Formel des Etheralkohols:



wobei n vorgenannte Bedeutung hat und in der Regel die Zahlen 9 bis 33 bedeutet. Diese Etheralkohole sind meist in Mengen von 30-60 % in den Oxoölen vorhanden und können gegebenenfalls destillativ abgetrennt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen empfiehlt sich eine Isolierung der Etheralkohole mit nachfolgender Veresterung und/oder Veretherung für den vorliegenden Anwendungszweck jedoch nicht, es sei denn, qualitative Gründe sprechen dafür.

Die Teilveresterung der zuvor charakterisierten Oxoöle oder Oxoölfractionen kann nach herkömmlichen Veresterungsverfahren mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren erfolgen. Als aliphatische Carbonsäuren sind Isononansäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure und Adipinsäure aber auch Carbonsäuregemische, wie das Dicarbonsäuregemisch der Adipinsäureherstellung (Mischung aus Adipinsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure) oder der Abstreifsäure der Cyclohexanoxidation (Mischung aus Adipinsäure und Hydroxicapronsäure) geeignet. Als aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren kommen o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Pyromellithsäure und Benzoltetracarbonsäure in Betracht.

Besonders bevorzugt ist die Veresterung mit Säureanhydriden, insbesondere Phthalsäureanhydrid. Die Säuren oder Säureanhydride werden bei der Veresterung in der Regel in Mengen von 0,5 bis 1,3 Äquivalent bezogen auf die Hydroxyzahl zugesetzt und mit Säurekatalysatoren, wie Titansäureestern, aber auch ohne Katalysator bei Temperaturen von 150 bis 250 °C unter Vakuum oder mit Begasung durch Stickstoff verestert. Die Aufarbeitung durch Neutralisation und Wäsche erfolgt nach herkömmlichen Verfahren. In einer bevorzugten Ausführungsform verestert man die Oxoöle bevorzugt in Gegenwart von KOH mit 0,4 bis 0,6 Mol Phthalsäureanhydrid bezogen auf die OH-Zahl und bricht die Kondensation bei Säurezahlen zwischen 10 und 50 ab und setzt, wie vorher beschrieben, mit Alkenoxiden ohne weitere KOH-Zugabe oder Entwässerung um. Auf diese Weise umgeht man zeit- und kostenintensive Neutralisations- und Waschstufen und minimiert den Alkenoxidverbrauch.

Unter Kraftstoffen für Verbrennungsmaschinen versteht man organische, meist überwiegend kohlenwasserstoffhaltige Flüssigkeiten, die für den Betrieb von Otto-, Wankel- und Dieselmotoren geeignet sind. Neben Fraktionen der Rohölverarbeitung sind auch Kohlenwasserstoffe der Kohlehydrierung, Alkohole unterschiedlichster Herkunft und Zusammensetzung und Ether wie z.B. Methyltertiärbuthylether darin enthalten. Die zulässigen Gemische sind weltweit meist national festgelegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylierungsprodukte werden den Kraftstoffen in der Regel zusammen mit Kraftstoffdetergentien, wie Aminen der Ölsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure gemäß EP-A-6527, oder der Polyisobutenylbernsteinsäure ferner Polyetherpolyamincarbamaten, sowie insbesondere Polybutenaminen, erhalten durch Umsetzung der Alkohole oder der entsprechenden Halogenverbindungen, mit NH_3 , Aminoethylethanolamin, Dimethylaminopropylamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, wie in US 3,275,354, DE-A-21 25 039, EP-A-244 616 beschrieben, Korrosionsinhibitoren, das sind meist niedermolekulare Verbindungen mit Amid- und/oder Ammonium- und/oder Amin- und/oder Säuregruppierungen oder Triazol- sowie Imidazolderivate, ferner phenolischen oder aminischen Antioxydantien, wie Di-tert.-butylphenol oder para-Phenylendiamin und schließlich Vereisungsverhinderern, wie Alkoholen oder Diolen zugesetzt. Hierbei ist die Kombination der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylierungsprodukte mit Polybutenaminen bevorzugt, wobei das Mengenverhältnis der Alkoxylierungsprodukte zu den Polybutenaminen in der Regel 1 : 2 bis 3 : 1 beträgt. Auch eine Trägerölkombination mit Polyethern oder Mineralöl kommt in Betracht; dies ermöglicht eine Verringerung des Anteils der Alkoxylierungsprodukte im Verhältnis zu den Polybutenaminen, Polyetherpolyamincarbamaten oder Amid.

Obgleich die Gründe für die Wirkung der zu verwendenden Alkoxylierungsprodukte nicht in einzelnen be-

kannt sind, kann festgestellt werden, daß die Wirksamkeit sich mit zunehmender Viskosität erhöht. Demzufolge ist die untere Grenze der Zahl der C-Atome nicht scharf und eine obere Begrenzung allein durch die Viskosität, d.h. Handhabbarkeit, Kältestabilität (Schmelzpunkt) und die Verfügbarkeit der Oxoöle bestimmt.

5 In den folgenden Beispielen wird die Herstellung einiger repräsentativer Alkoxylierungsprodukte gemäß der Erfindung sowie ihre motorische Wirkung im Vergleich zu bekannten Zusätzen beschrieben.

Herstellungsbeispiel A

10 Zur Herstellung des Alkoxylierungsproduktes wird der Destillationsrückstand eines C₉-Oxoalkohols, erhalten aus der Kobalt-Katalysierten Oxidierung von Dibuten, eingesetzt. Das Dibuten wird aus dem sogenannten Raffinat II, einer Mischung aus annähernd 30 % Butanen, 45 % Buten-1 und 25 % cis- und trans-Buten-2 hergestellt. 1 000 g dieses Destillationsrückstandes, der eine OH-Zahl von 132, eine Säurezahl von 10, eine Dichte von 0,872 g/cm³ bei 20°C und eine Viskosität von 27 mm²/s bei 20°C hat, werden in einem Rührkessel mit 5 g KOH Schuppen versetzt, das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült, auf 10 mbar evakuiert und unter Vakuum
15 auf 120°C aufgeheizt und die Mischung 2 h gerührt. Bei 1,1 bar Stickstoffdruck wird auf 160 bis 170°C aufgeheizt und 1 000g Butenoxid-1,2 so langsam eingegast, daß ein Druck von 4,5 bar nicht überschritten wird. Ist die Begasung beendet, wartet man bis sich Druckkonstanz einstellt, entspannt, wobei unumgesetztes Butenoxid abdestilliert und kühlt auf Raumtemperatur ab. Die KOH wird nun durch übliche Verfahren, wie Zugabe von Ionenaustauschern, Phosphorsäure oder Phosphaten gebunden, und der Niederschlag abfiltriert. Das erhaltene polyetherhaltige Stoffgemisch hat eine OH-Zahl von 75, eine Dichte von 0,917 g/cm³ bei 20°C und eine Viskosität von 71 mm²/s bei 20°C.

Herstellungsbeispiel B

25 Man verfährt wie bei Herstellungsbeispiel A, jedoch verwendet man 400 g Destillationsrückstand, 2 g KOH-Schuppen und 1 600 g Butenoxid-1,2. Das Produkt hat eine OH-Zahl von 37, eine Dichte von 0,948 g/cm³ bei 20°C und eine Viskosität von 385 mm²/s bei 20°C.

Herstellungsbeispiel C

30 Aus dem Destillationsrückstand eines C₁₀-Oxoalkohols auf Basis Trimerpropen wird destillativ ein Etheralkohol C₂₁H₄₄O₂ isoliert und analog Herstellungsbeispiel A mit einer Mischung aus Propenoxid-1,2 und Butenoxid-1,2 umgesetzt. Die OH-Zahl des Alkohols ist 171, seine Dichte bei 20°C 0,87 g/cm³ und seine Viskosität bei 20°C 75 mm²/s. Für die Umsetzung werden 500 g des Etheralkohols, 2,5 g KOH, 500 g Propenoxid-1,2 und 1 000 g Butenoxid-1,2 verwendet. Die OH-Zahl dem Umsetzungsproduktes beträgt 48, seine Viskosität bei 20°C war
35 320 mm²/s.

Herstellungsbeispiel D

40 400 g eines Destillationsrückstandes der C₁₃-Oxoalkoholsynthese aus dem Trimeren eines n-Butengemischs, wie es in Herstellungsbeispiel A beschrieben ist, mit einer OH-Zahl von 144, einer Säurezahl von 1,5, einer Dichte bei 20°C von 0,863 g/cm³ und einer Viskosität bei 20°C von 105 mm²/s werden mit 75 g Phthalsäureanhydrid und 2 g geschuppter KOH versetzt und bei 180°C im Stickstoffstrom 5 h lang kondensiert. Dabei fällt die Säurezahl auf 20. Man stoppt die Stickstoffzufuhr, schließt den Autoklav und gast bei 160 bis 170°C
45 150 g Butenoxid-1,2 so zu, daß 4,5 bar nicht überschritten werden. Nachdem man weiter verfahren hat, wie in Herstellungsbeispiel A angegeben und 75 g Butenoxid abdestilliert hat, erhält man nach dem Entfernen der KOH ein Produkt mit einer Dichte von 0,924 g/cm³ bei 20°C und einer Viskosität von 398 mm²/s bei 20°C.

In der folgenden Tabelle ist die Wirkung bekannter Trägeröle und der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylierungsprodukte in Kombination mit bekannten Detergentien in Benzin für Verbrennungsmaschinen gezeigt. Die in der Tabelle angegebenen Mengen wurden Superbenzin unverbleit (ROZ 95; DIN 51 607) zugesetzt
50 und in Prüfstandsversuchen mit einem 1,2 Opel-Kadett-Motor gemäß CEC-F-02-T-79 geprüft. Als Motorenöl wurde das Referenzöl RL 51 verwendet.

Tabelle

Ver- such	Art	Benzinzusatz	Menge (mg/kg)	mittlere Einlaß- ventilablagerung (mg/EV)
1	ohne Additiv		-	355
2	Polybutenamin Polyether (Polypropylenglykol MG 2000, Viskosität 40°C 100 mm ² /s)		250 300	42
3	Polybutenamin Triisotridecylphthalat		250 300	59

Tabelle (Forts.)

Ver- such	Art	Benzinzusatz	Menge (mg/kg)	mittlere Einlaß- ventilablagerung (mg/EV)
4	Polybutenamin Alkoxylierungsprodukt Beisp. A		250 300	38
5	Polybutenamin Alkoxylierungsprodukt Beisp. B		250 300	0
6	Polybutenamin Alkoxylierungsprodukt Beisp. C		250 300	0
4	Polybutenamin Alkoxylierungsprodukt Beisp. D		250 300	7

Die Tabelle zeigt eine deutlich bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte gegenüber dem Stand der Technik, d.h. geringere Ablagerungen auf den Einlaßventilen des 1,2l Opel-Kadett-Motors.

Hierbei wurden die erfindungsgemäß zu verwendenden Trägeröle mit handelsüblichem Polybutenamin, hergestellt aus Polybuten MG 1300 und Aminoethylethanolamin, Wirkstoffgehalt 50 % kombiniert. Die empfohlene Dosierung des handelsüblichen Polybutenamins ist für Formulierungen mit Mineralöl 350 mg/kg. Demgegenüber ermöglichen die erfindungsgemäßen Trägeröle eine Einsparung von etwa 30 % an polymeren Detergentien. Ergebnisse mit anderen Detergentien höherer Viskosität sind vergleichbar.

Ein weiterer Vorteil der neuen Trägeröle ist ihre Verträglichkeit mit Polyisobuten vom Molekulargewicht 800 bis 2 000, das in den meisten der für Benzinadditive verwendeten Detergentien enthalten ist. Polyether auf Propenoxidbasis sind nur wenig verträglich; d.h. zur Herstellung eines Additivpaketes benötigt man höhere Lösemittelmengen. Auch sind die erfindungsgemäßen Trägeröle, deren Komponenten teilweise Abfallprodukte sind bzw. daraus isoliert werden können, deutlich kostengünstiger herzustellen als Polyether, vor allem wenn letzere wegen der Polyisobutenverträglichkeit auf Butenoxidbasis hergestellt werden. Da die stoffgemische insbesondere bei Teilveresterung eine Reihe niedermolekularer Verbindungen enthalten, sind sie besser für die Bekämpfung des Ventilsteckens geeignet als reine Polyether mit höheren Molekulargewichten.

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren, enthaltend geringe Mengen Alkoxylierungsprodukte, erhältlich

durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen mit Oxoölen oder Fraktionen der Oxoöle oder mit Oxoölen oder Fraktionen der Oxoöle teilveresterten Carbonsäuren, wobei die Oxoöle Destillationsrückstände der Herstellung von Oxoalkoholen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen sind.

2. Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren, enthaltend geringe Mengen Alkoxylierungsprodukte, gemäß Anspruch 1 erhältlich durch Umsetzung von Propenoxid und/oder Butenoxid und/oder in untergeordneten Mengen Ethenoxid mit Oxoölen oder Fraktionen der Oxoöle oder mit Oxoölen oder Fraktionen der Oxoöle teilveresterten Carbonsäuren, wobei die Oxoöle Destillationsrückstände der Herstellung von Oxoalkoholen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen sind.

3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,002 bis 0,2 Gew.% der Alkoxylierungsprodukte enthalten.

4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Alkylenoxide zu OH-Gruppen und freien Carboxylgruppen im Ester oder Oxoöl bis zu 30, und zu den freien Carboxylgruppen mindestens 2 beträgt.

5. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxoöle zu mehr als 50 Gew.% aus einem Etheralkohol bestehen, der je eine Ether- und eine Alkoholgruppe und $2n + 1$ Kohlenstoffatome besitzt, wobei n für die Anzahl der Kohlenstoffatome des Oxoalkohols steht und 9 bis 33 bedeutet.

6. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxoöle Destillationsrückstände der Herstellung von Oxoalkoholen aus Oligomeren des Propens und/oder von Butenen sind.

7. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxoöle Destillationsrückstände aus Oxoalkoholen von Oligomeren der n-Butene sind.

8. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxoölfractionen aus dem Oxoöl isolierte Etheralkohole sind.

9. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxylierungsprodukte solche von mit Oxoölen oder daraus gewonnenen Etheralkoholen teilveresterten Carbonsäuren sind.

10. Kraftstoffe gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Teilveresterung Carbonsäuregemische eingesetzt werden.

11. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Alkoxylierungsprodukten Detergentien, Vereisungsverhinderer, Korrosionsinhibitoren und Antioxydantien enthalten.

Claims

1. A fuel for internal combustion engines, containing small amounts of alkoxylation products, obtainable by reacting alkylene oxides of 2 to 4 carbon atoms with oxo oils or fractions of oxo oils or carboxylic acids partially esterified with oxo oils or fractions of oxo oils, wherein the oxo oils are distillation residues from the preparation of oxo alcohols of more than 8 carbon atoms.

2. A fuel for internal combustion engines, containing small amounts of alkoxylation products, as claimed in claim 1, obtainable by reacting propene oxide and/or butene oxide and/or minor amounts of ethene oxide with oxo oils or fractions of oxo oils or carboxylic acids partially esterified with oxo oils or fractions of oxo oils, wherein the oxo oils are distillation residues from the preparation of oxo alcohols of more than 8 carbon atoms.

3. A fuel as claimed in claim 1, which contains from 0.002 to 0.2% by weight of the alkoxylation products.

4. A fuel as claimed in claim 1, wherein the molar ratio of the alkylene oxides to OH groups and free carboxyl groups in the ester or oxo oil is up to 30, and the molar ratio of the alkylene oxides to the free carboxyl groups is not less than 2.

5. A fuel as claimed in claim 1, wherein the oxo oils consist of more than 50% by weight of an ether alcohol which has one ether group and one alcohol group and $2n + 1$ carbon atoms, where n is the number of carbon atoms of the oxo alcohol and is from 9 to 33.

6. A fuel as claimed in claim 1, wherein the oxo oils are distillation residues from the preparation of oxo alcohols from oligomers of propene and/or butenes.

7. A fuel as claimed in claim 1, wherein the oxo oils are distillation residues of oxo alcohols of oligomers of n-butenes.

8. A fuel as claimed in claim 1, wherein the oxo oil fractions comprise ether alcohols isolated from the oxo oil.

9. A fuel as claimed in claim 1, wherein the alkoxylation products are alkoxylation products of carboxylic acids partially esterified with oxo oils or ether alcohols obtained therefrom.

10. A fuel as claimed in claim 8, wherein carboxylic acid mixtures are used for the partial esterification.

11. A fuel as claimed in claim 1, which contains detergents, icing inhibitors, corrosion inhibitors and antioxidants in addition to the alkoxylation products.

Revendications

- 5 1. Carburants pour moteurs à combustion interne, contenant de petites quantités de produits d'alcoxylation, pouvant être obtenus par réaction d'oxydes d'alkylène à 2-4 atomes de carbone avec des huiles oxo, des fractions des huiles oxo ou des acides carboxyliques partiellement estérifiés avec des huiles oxo ou des fractions des huiles oxo, les huiles oxo étant des résidus de distillation de la préparation d'alcools oxo contenant plus de 8 atomes de carbone.
- 10 2. Carburants pour moteurs à combustion interne, contenant de petites quantités de produits d'alcoxylation, selon la revendication 1, pouvant être obtenus par réaction d'oxyde de propylène et/ou d'oxyde de butylène et/ou, en faibles quantités, d'oxyde d'éthylène avec des huiles oxo, des fractions d'huiles axa ou des acides carboxyliques partiellement estérifiés avec des huiles oxo ou des fractions d'huiles oxo, les huiles oxo étant des résidus de distillation de la préparation d'alcools oxo contenant plus de 8 atomes de carbone.
- 15 3. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 0,002 à 0,2% en poids des produits d'alcoxylation.
4. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport molaire des oxydes d'alkylène aux groupements OH et aux groupements carboxyle libres dans l'ester au l'huile oxo peut aller jusqu'à 30, et en ce qu'il est, aux groupements carboxyle libres, d'au moins 2.
- 20 5. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que les huiles oxo se composent, pour plus de 50% en poids, d'un éther-alcool qui comporte un groupement éther et un groupement alcool et renferme $2n + 1$ atomes de carbone, n désignant le nombre des atomes de carbone de l'alcool oxo et étant compris entre 9 et 33.
6. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que les huiles oxo sont des résidus de distillation de la préparation d'alcools oxo à partir d'oligomères du propylène et/ou de butylènes.
- 25 7. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que les huiles oxo sont des résidus de distillation d'alcools oxo d'oligomères des n-butylènes.
8. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que les fractions d'huiles oxo sont des éther-alcools isolés de l'huile oxo.
9. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce que les produits d'alcoxylation sont ceux d'acides carboxyliques partiellement estérifiés avec des huiles oxo ou avec des éther-alcools obtenus à partir de celles-ci.
- 30 10. Carburants selon la revendication 8, caractérisés en ce que des mélanges d'acide carboxyliques sont utilisés pour l'estérification partielle.
11. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent, en dehors des produits d'alcoxylation, des détergents, des produits antigivrage, des inhibiteurs de corrosion et des antioxydants.

35

40

45

50

55