

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-3563**
(22) Přihlášeno: **28.03.2000**
(30) Právo přednosti: **13.04.1999 DE 1999/19916512**
(40) Zveřejněno: **17.04.2002**
(Věstník č. 4/2002)
(47) Uděleno: **27.10.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.12.2005**
(Věstník č. 12/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2000/002714**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/061708**

(11) Číslo dokumentu:

296 044

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 10 M 133/04
C 10 M 133/54
C 10 M 133/06
C 10 M 133/38
C 10 M 133/58
C 10 L 1/22

W(C 10 N 30:04)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 448365; EP 440248; EP 696572.

(73) Majitel patentu:
BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:
Oppenländer Knut, Ludwigshafen, DE
Günther Wolfgang, Mettenheim, DE
Posselt Dietmar, Heidelberg, DE
Massonne Klemens, Westheim, DE
Rath Hans Peter, Grünstadt, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Otakar Švorčík, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
**Polyalkenalkoholpolyetheraminy a jejich použití
v palivech a mazivech**

(57) Anotace:
Polyalkenalkoholpolyetheramin obecného vzorce I $R^1-(CH_2)_n-(O-A)_m-NR^2R^3$, kde R^1 je polyalkylenový radikál, odvozený od C_2 - C_{30} alkenů, a má střední molekulovou hmotnost 300 až 5000, R^2 a R^3 nezávisle jeden na druhém jsou každý vodík nebo alifatický nebo aromatický uhlovodíkový radikál, aminoalkylenový radikál, polyoxyalkylenový radikál, heteroaryl nebo heterocyklyl nebo spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou vázány, tvoří kruh, ve kterém mohou být přítomny další heteroatomy, přičemž maximální počet atomů uhlíku v substituentech R^2 a R^3 dohromady činí 400. A je alkylen s 2 až 8 uhlíkovými atomy, m je 1 až 200 a n je 0 nebo 1. Sloučeniny obecného vzorce I jsou vhodné jako olejové nosiče, detergenty a dispergační přísady v pohonných hmotách pro spalovací motory a v mazacích kompozicích.

CZ 296044 B6

Polyalkenalkoholpolyetheraminy a jejich použití v palivech a mazivech

Oblast techniky

Vynález se týká speciálních polyalkenalkoholpolyetheraminů, jejich použití jako nosných olejů, detergentů nebo dispergačních přísad v palivech a mazacích kompozicích, koncentrátech aditiv pro paliva a mazací kompozice, které tyto polyalkenalkoholpolyetheraminy obsahují.

Dosavadní stav techniky

Karburátory a systémy zplyňování paliva a sání u spalovacích motorů, stejně jako vstřikovací systémy pro dávkování paliva jsou ve vzrůstající míře kontaminovány nečistotami, což je způsobeno částicemi prachu ze vzduchu, nespálenými zbytky uhlovodíků ze spalovacího prostoru a plyny z odvětrávání prostoru klikové hřídele, které se dostávají do karburátoru.

Tyto zbytky posouvají poměr vzduch/palivo při volnoběhu a v oblasti nižší sytosti směsi, že se směs stává chudší a spalování je dokonalejší a vzhledem k vyššímu procentu nespáleného paliva ve výfukových plynech roste spotřeba.

Je známo, že se těchto nežádoucích jevů lze zbavit tím, že se do paliva přidávají aditiva, která udržují ventily a karburátory nebo vstřikovací soustavy benzínových motorů čisté (například: M. Rossenbeck v publikaci „Katalysatoren, Tenside, Mineraloladditive“, vydavatelé J. Falbe a U. Hasseroth, str. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978). Často používanými aditivy do paliv pro spalovací motory tohoto typu jsou polyizobutenaminy, jak je například popsáno v EP-A 244 616 nebo polyetheraminy, jak jsou popsány například v EP-A 310 875.

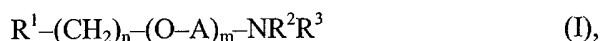
Tato třída sloučenin, sestávající z polyizobutenaminů, má obecně dobrý účinek, ale – v závislosti na délce řetězce poly(izo)butenové skupiny v molekule, typu motoru a na použité koncentraci aditiva – často způsobují lepení ventilů, což může vést k úplnému selhání motoru. Toto „lepení ventilů“ zde znamená úplnou ztrátu komprese u jednoho nebo více válců ve spalovacím motoru, jestliže – v důsledku polymerních úsad na ventilovém dřívku ve vodítku ventilu – není již síla pružiny schopna ventil dostatečně uzavřít.

Třebaže polyetheraminy obecně také vykazují dobrou aktivitu, jejich použitelnost je v některých směrech omezena. V důsledku polárního polyetherového řetězce může být rozpustnost v nepolárních palivech snížena. Pro kompenzaci je pak nutno buď použít pro jejich přípravu polyetheraminů jako iniciátorů alkanolů s dlouhým řetězcem, které jsou průmyslově dostupné jen v omezeném rozsahu, nebo je nutné při syntéze polyetherového řetězce použít epoxidy s dlouhým řetězcem jako jsou butylenoxidy, pentenoxidy nebo cyklohexenoxidy, což znamená podstatně vyšší náklady.

Cílem vynálezu je poskytnout aditiva minerálních olejů, zejména detergenty, pro mazací kompozice a zejména pro pohonné směsi pro spalovací motory, které nemají problémy, popsané v dosavadním stavu techniky.

Podstata vynálezu

Nyní jsme zjistili, že tento cíl se dá dosáhnout s polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I



kde

5 R^1 je polyalkenový radikál, odvozený od C_2 - až C_{30} -alkenů, a má číselnou střední molekulovou hmotnost 300 až 5000,

10 R^2 a R^3 mohou být stejné nebo různé a jsou vodík, alifatický nebo aromatický uhlovodíkový radikál, primární nebo sekundární, aromatický nebo alifatický aminoalkylenový radikál nebo polyaminoalkylenový radikál, polyoxyalkylenový radikál, heteroaryl nebo heterocyklyl nebo, spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou vázány, tvoří kruh, ve kterém mohou být přítomny další heteroatomy, přičemž maximální počet atomů uhlíku v substituentech R^2 a R^3 dohromady je 400,

15 A je alkylénová skupina se 2 až 8 atomy uhlíku,

m je 1 až 200, a

n je 0 nebo 1.

20 Vhodné R^1 jsou lineární nebo rozvětvené uhlovodíkové skupiny, které jsou odvozeny C_2 - až C_{30} -alkenů, zejména C_3 - až C_{12} -alkenů, speciálně C_3 - až C_6 -alkeny. Typické alkeny jsou ether, propen, buteny, penteny, hexeny, hepteny, okteny, noneny, deceny, undeceny a dodeceny. Zejména jsou z nich zajímavé propen, n-buten a izobuten. Potřetí polyalken, na kterém je vázán uhlovodíkový radikál R^1 , je v zásadě získatelný oligomerací nebo polymerací těchto alkenů, přičemž oligomerace nebo polymerace se z pravidla provádí (například kationtovou nebo koordinační oligomerací nebo polymerací) tak, že ukončení řetězce vede k dvojné vazbě, která se dá dále funkčně přeměnit, čímž se dá připravit příslušný polyalkenalkohol.

30 R^1 je zejména polybutylový nebo polyizobutylový radikál, odvozený od izobutenu, má 20 % hmotnostních n-butenů a číselnou střední molekulovou hmotnost (MN) 300 až 2500. R^1 je zejména výhodně polybutylový nebo polyizobutylový radikál, který má číselnou střední molekulovou hmotnost 350 až 1500, zejména 400 až 850, speciálně 450 až 700. Výhodně je R^1 také složeno ze samých izobutenových jednotek.

35 R^1 může výhodně mít jako základ vysoce reaktivní polyizobuten (jenž má dvojné vazby vždy v poloze α -), který – jak je popsáno v EP-A 270 345 – se dá převést na příslušný alkohol R^1-CH_2-OH ($n = 1$) hydroformylací. Pokud $n = 0$, používají se pro přípravu odpovídajících polybutenalkoholů nebo polyizobutenalkoholů polybuteny nebo polyizobuteny, které mají dvojné vazby spíše dále ke středu polymerního řetězce (například v polohách β - a γ -); tyto látky se pak obvykle převedou na poly(izo)buten alkoholy buď ozonolýzou a následující redukcí, nebo epoxidací a následnou redukcí nebo hydroborací a následnou hydrolýzou nebo halogenací chlorem nebo chromem a následnou alkalickou hydrolýzou.

45 Maximální počet uhlíkových atomů v R^2 a R^3 dohromady je výhodně 200, zejména 100, speciálně 30. Pokud jsou v R^2 a R^3 přítomny dusíkové atomy, jejich maximální součet je výhodně 20, zejména 10, speciálně 5. Pokud jsou v R^2 a R^3 přítomny kyslíkové atomy, jejich maximální součet je 60, zejména 20, speciálně 10.

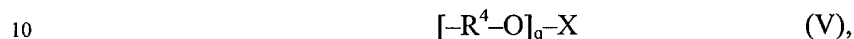
50 Ve výhodném provedení, R^2 a R^3 jsou identické nebo různé a jsou každý vodík, alkyl, aryl, hydroxyalkyl, aminoalkylenový radikál vzorce III



kde R^4 je alkýlenový radikál a R^5 a R^6 , které jsou identické nebo různé, jsou každý vodík, alkyl, aryl hydroxyalkyl nebo a polybuten nebo polyizobutenový radikál, polyaminoalkylový radikál vzorce IV



kde radikály R^4 a radikály R^5 jsou každý identické nebo různé, R^4 , R^5 a R^6 mají shora uvedené významy a p je 2 až 8, nebo a polyoxyalkýlenový radikál vzorce V



kde R^4 jsou identické nebo různé a mají shora uvedené významy, X je alkyl nebo H a q je 1 až 30, nebo R^2 a R^3 , spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou vázány, tvoří morfolinyl, pyridyl, piperidyl, pyrrolýl, pyrimidinyl, pyrrolinyl, pyrrolidinyl, pyrazinyl nebo pyridazinyl.

V zejména výhodném provedení jsou radikály R^2 a R^3 identické nebo různé a mohou znamenat vodík, C_1 - C_{10} -alkyl, fenyl, naftyl, C_1 - C_{10} -hydroxyalkyl, aminoalkýlenový radikál vzorce III



kde R^4 je C_2 - C_{10} -alkýlenový radikál a R^5 a R^6 , které jsou identické nebo různé, jsou každý vodík, C_1 - C_{10} -alkyl, fenyl, naftyl, C_1 - C_{10} -hydroxyalkyl nebo a polybuten nebo polyizobutenový radikál, každý s 20 až 398, speciálně 30 až 180, uhlíkových atomů, a polyaminalkýlenový radikál vzorce IV



kde radikály R^4 a R^5 jsou každý identické nebo různé, R^4 , R^5 a R^6 mají shora uvedené významy a p je 2 až 8, nebo a polyoxyalkýlenový radikál vzorce VI



kde radikály R^4 jsou identické nebo různé a mají shora uvedené významy a q je 1 až 30 nebo R^2 a R^3 , spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou vázány, tvoří radikál morfolinyl.

V dalším zejména výhodném provedení, v nových polyalkenalkoholpolyetheraminech vzorce I, znamená R^2 vodík a R^3 je také vodík nebo alkyl, který má celkem 2 až 8 uhlíkových atomů, který také obsahuje 1 až 4 primární, sekundární a/nebo terciární dusíkové atomy.

Vhodné konkrétní radikály R^2 a R^3 jsou například methyl, ethyl, *n*-propyl, izopropyl, *n*-butyl, izobutyl, *sec.*-butyl, *terc.*-butyl, *n*-pentyl, izopentyl, *sec.*-pentyl, *terc.*-pentyl, neopentyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-oktyl, 2-ethylhexal, *n*-nonyl, izononyl, *n*-decylyl, *n*-undecyl, izoundecyl, *n*-dodecyl, *n*-tridecyl, izotridecyl, *n*-tetradecyl, *n*-hexadecyl, *n*-oktadecyl, *n*-eikosyl, cyklopentyl, cyklohexyl a fenyl. Typické dusík-obsahující radikály R^2 a R^3 jsou radikály, odpovídající polyaminů, dimethylaminopropylaminům, 1,2-ethylendiaminům, diethylen-triaminům, triethylen-tetraminům a tetraethylen-pentaminům, přičemž se vychází polyalkenalkoholpolyalkoxylát vzorce $R^1-(CH_2)_n-(O-A)_m-OH$ převede na polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I přes jednu z primárních aminových funkčních skupin těchto polyaminů. Hydroxyl-obsahující polyaminy, které jsou tímto způsobem vázány na polyalkenalkoholpolyalkoxylát přes primární aminovou funkční skupinu, speciálně sloučeniny vzorce $[-CH_2-CH_2-NR]_r-CH_2-CH_2-OH$, kde r je 1 až 7, zejména 1, 2 nebo 3, jsou také vhodné. Typické kyslík-obsahující radikály R^2 a R^3 jsou sloučeniny vzorce $[-CH_2-CH_2-O]_s-CH_2-OH$, kde s je 0 až 30, zejména 1 až 15.

Stupeň alkoxylace m závisí na molární hmotnosti použitého polyalkenalkoholu a je výhodně 5 až 100, zejména 10 až 45, speciálně 20 až 35, alkylenoxidových jednotek.

Alkylenová skupina A je výhodně odvozena od příslušných alkylenoxidů, jako je ethylenoxid, propylenoxid, 1,2-butylenoxid a cis- nebo trans-2,3-butylenoxid. Nicméně může to také být 1,3-propylen, 1,4-butylen, 1,6-hexylen nebo 1,8-oktylen. A může to také být směs s různými členy uvedené skupiny. Zejména jsou výhodné 1,2-propylen, 1,2-butylen nebo jejich směs.

Ve výhodném provedení jsou nové polyalkenalkoholpolyetheraminy, I jsou odvozeny od polyalkenalkoholpolyalkoxylátů vzorce II



kde R^1 , A , m a n mají shora uvedené významy, s podmínkou, že kyslík v oxyalkylátovém radikálu $A-(O-A)_{m-1}OH$ představuje nejméně 16,5, zejména 17,5, speciálně 18,5 % hmotnostních číselné střední molekulové hmotnosti celé molekuly sloučeniny vzorce II.

V ještě dalším výhodném provedení je molární hmotnost oxyalkylátového radikálu $-A-(O-A)_{m-1}OH$ v polyalkenalkoholpolyalkoxylátu vzorce II větší, než molární hmotnost výchozího polyalkenalkoholu $R-(CH_2)_n-OH$. Molární hmotnost oxyalkylátového radikálu $-A-(O-A)_{m-1}OH$ v polyalkenalkoholpolyalkoxylátu II je zejména 1,5 až 5, speciálně 2 až 4 –násobek molární hmotnosti výchozího polyalkenalkoholu vzorce $R-(CH_2)_n-OH$. Tyto molární výpočty jsou založeny na číselné střední molekulové hmotnosti.

Tyto nové polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I a výchozí polyalkenalkoholpolyalkoxyláty vzorce II se dají připravit běžnými metodami. Polyalkenalkoholpolyalkoxyláty vzorce II se dají získat například reakcí výchozích polyalkenalkoholů $R^1-(CH_2)_n-OH$ s odpovídajícím množstvím alkylenoxidu za přítomnosti vhodných katalyzátorů jako je hydroxid draselný, výhodně v množství 0,01 až 1, zejména 0,05 až 0,5 % hmotnostních, počítáno v případě hydroxidu draselného a množství očekávaného reakčního produktu. Typickou reakční teplotou jsou teploty 70 až 200 °C, zejména 100 až 160 °C. Tlak je obvykle 300 kPa až 3 MPa. Reakční produkt se dá zpracovat obvyklým způsobem odehnání těkavých komponent v plynné formě za sníženého tlaku a, pokud je to potřeba, filtrací.

Polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I se zpravidla připravují ze sloučenin vzorce II a redukční aminací s amoniakem, monoaminy nebo polyaminy, a to obvyklou kontinuální nebo vsázkovou metodou s použitím hydrogenačních a aminačních katalyzátorů, které se obvykle k tomuto účelu užívají, jako jsou například ty, které obsahují katalyticky aktivní složky na bázi prvků: Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Ag, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, OS, IS, CR, Mo, W nebo jejich kombinace. Tyto prvky se dají navzájem kombinovat v obvyklých množstvích. Typické reakční podmínky jsou teploty od asi 80 °C do 300 °C a tlaky do asi 60 MPa.

Nové polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I jsou velmi dobře použitelné nebo olejové nosiče, dispergační přísady a zejména jako detergenty v mazacích kompozicích a zejména v kompozicích pohonných látek pro spalovací motory, zejména pro aditiva do benzínů.

Zde uvedené sloučeniny vzorce I se také mohou výhodně používat spolu s jinými běžnými detergenty. Příklady takových běžných detergentů jsou:

a) Polyizobutenaminy, které jsou získatelné podle EP-A 244 616 hydroformylací vysoce reaktivního polyizobutenu a následnou redukční aminací amoniakem, monoaminy nebo polyaminy, jako je dimethylenaminopropylamin, ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin nebo tetraethylenpentamin,

- b) Poly(izo)butenaminy, které jsou získatelné chlorací olybutenů, nebo polyizobutenů, zejména těch, které mají dvojné vazby v β - a γ -poloze a následnou aminací s amoniakem, monoaminy nebo shora uvedenými polyaminy,
- 5 c) Poly(izo)butenaminy, které jsou získatelné oxidací dvojných vazeb v poly(izo)butenech vzduchem nebo ozonem, což poskytne karbonylové nebo karboxylové sloučeniny a následnou aminací za redukčních (hydrogenačních) podmínek,
- 10 d) Polyizobutenaminy, které jsou získatelné podle DE-A 196 20 262 z polyizobutenových epoxidů reakcí s aminy, a následnou dehydratací a redukcí vzniklých aminoalkoholů,
- e) Polyizobutenaminy, které mohou obsahovat hydroxylovou skupinu, a jsou získatelné podle WO-A 97/03946 reakcí polyizobutenů, které mají střední polymerační stupeň $P = 5$ až 100 s oxidy dusíku nebo směsmi oxidů dusíku a kyslíkem, a následnou hydrogenací získaných reakčních produktů,
- 15 f) Hydroxy-obsahující polyizobutenaminy, které jsou získatelné podle EP-A 476 485 reakcí polyizobutenepoxidů s amoniakem, monoaminy nebo shora uvedenými polyaminy,
- 20 g) Polyetheraminy, které jsou získatelné reakcí C_2 - až C_{30} -alkanolů, C_6 - až C_{30} -alkandiolů, mono- nebo di- C_2 - až C_{30} -alkylaminů, C_1 - až C_{30} -alkylcyklohexanolů nebo C_1 - až C_{30} -alkylfenolů s 1 až 30 moly ethylenoxidu a/nebo propylenoxidem a/nebo butylenoxidem na hydroxylovou nebo aminovou skupinu a následnou redukční aminací s amoniakem, monoaminy, nebo shora uvedenými polyaminy. Lze také použít polyetheraminy, které mají karbamátovou strukturu,
- 25 h) „Polyizobutenové Mannichovy báze“, které jsou podle patentu EP-A 831 141 získatelné reakcí polyizobutenem substituovaných fenolů s aldehydy a monoaminy nebo se shora zmíněnými polyaminy.
- 30 Zde uvedené sloučeniny vzorce I mohou být výhodně také používány spolu s dalšími běžnými dispergačními prostředky, jako jsou imidy, amidy, estery a amonné a alkalické soli anhydridů kyseliny polyizobutenjantarové, které se používají zejména v mazacích olejích, ale také jsou detergenty v palivech.
- 35 Spolu se sloučeninami vzorce I se mohou použít další aditiva benzínových paliv, které inhibují opotřebení sedel ventilů, například aditiva obsahující karboxylové skupiny nebo jejich soli s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin, jako jsou kopolymery C_2 - C_{40} -olefinů s malein-anhydridem, které mají celkovou molekulovou hmotnost 500 až 20 000, jejichž některé nebo veškeré karboxylové skupiny jsou zreagovány na soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a zbývající karboxylové skupiny jsou přeměněny reakcí s alkoholy nebo aminy, jak je popsáno v EP-A 307 815, nebo aditiva, obsahující sulfoskupiny nebo jejich soli s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin, například soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, alkyl sulfosukcináty, jak je popsáno v EP-A 639 632, jsou zde zajímavé. Mohou se také používat aditiva pro spalovací pohonné hmoty, která inhibují opotřebení ventilů v kombinaci
- 40 s obvyklými detergenty do pohonných hmot pro spalovací motory, jako jsou poly(izo)butenamin nebo polyetheramin, jak je popsáno v publikované mezinárodní patentové přihlášce WO-A 87/01 126.
- 45 Vynález se také týká koncentrátů aditiv do paliv a do mazadel, které obsahují nové polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I v množství od 0,1 do 80, zejména od 0,5 do 60 % hmotnostních, počítáno na celkové množství koncentráту. Tyto koncentráty obvykle také obsahují další běžné komponenty a pomocné přísady.
- 50 Dalšími běžnými složkami a pomocnými přísadami jsou inhibitory koroze, například ty, které jsou založeny na amonných solích organických karboxylových kyselin, jejichž amonné soli mají
- 55

- sklon tvořit filmy, nebo na bázi heterocyklických aromatických látkách, a pokud se jedná o ochranu před korozi neželezných kovů, lze používat antioxidanty nebo stabilizátory, například na bázi aminů, jako je p-fenylendiamin, dicyklohexylamin nebo jejich deriváty, nebo na bázi fenolů jako je 2,4-di-terc.-butylenoxid nebo 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionová kyselina, demulsifikátory, antistatická činidla, metaloceny, jako je ferrocen nebo methylyclopentadienylmangantrikarbonyl, lubrikační aditiva, jako jsou specifické mastné kyseliny, alkenylestery kyseliny jantarové, bis(hydroxyalkyl)mastné aminy, hydroxyacetamidy nebo ricinový olej a markery. Někdy jsou aminy také přidávány pro snížení pH paliva.
- 10 Kromě detergentní a dispergační funkce mají sloučeniny vzorce I zpravidla také funkci nosného oleje, zejména v palivech. Nicméně se dají také přidávat jiné nosné oleje, také vhodné jako další o sobě známé složky a přísady do nových pohonných hmot pro spalovací motory a koncentráty lubrikačních přísad. Příklady těchto aditiv jsou minerální olejové nosiče (na bázi olejů), zejména ty, jejichž viskozita spadá do klasifikace „Solvent Neutral (SN) 500 až 2000“, syntetických olejových nosičů, přičemž jde o látky na bázi olefinových polymerů, které mají MN = 400 až 1800, zejména na bázi polybutenu nebo polyizobutenu (hydrogenované nebo nehydrogenované), a na bázi polyalfaolefinů nebo vnitřních polyolefinů a syntetických olejových nosičů, založených na alkoxylovaných alkoholech nebo fenolech s dlouhým řetězcem.
- 20 Vynález se dále týká palivových směsí a složení mazadel, zejména složení pohonných hmot pro spalovací motory, speciálně složení benzínů pro spalovací motory, které obsahují nové polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I a účinných množství. Účinná množství jsou taková, která zpravidla představují 10 až 5000, zejména 50 až 2000, ppm hmotnostních v případě směsí pro spalovací motory a 0,1 až 10, zejména 0,5 až 5 % hmotnostních v případě mazadel, vždy počítáno na celkovou hmotnost směsí. Spalovací pohonná látka a mazadlo obvykle obsahují kromě nové sloučeniny vzorce I podle vynálezu také další složky a pomocné přísady, zde uvedené, jako jsou olejové nosiče, detergenty nebo dispergační přísady.
- 30 Dále jsou také velmi vhodné podle vynálezu kombinace benzínu se směsí polyalkenalkoholpolyetheraminů vzorce I s běžnými syntetickými olejovými nosiči na bázi alkoxylovaných alkoholů nebo fenolů s dlouhým řetězcem a/nebo polyizobutenaminovými detergenty, zejména těmi, které byly shora uvedeny ve skupinách a), b), a c) nebo d), s inhibitory koroze a/nebo s lubrikačními přísadami na bázi karboxylových nebo mastných kyselin, které mohou být přítomny jako monomerní a/nebo dimerní druhy.
- 35 Nové polyalkenalkoholpolyetheraminy vzorce I mají vynikající účinek jako detergenty pro benzínové pohonné hmoty pro spalovací motory, který spočívá v čištění ventilů a udržování těchto ventilů v čistém stavu. Kromě toho tyto sloučeniny nemají vady popsané shora u polyizobutenaminových a polyetheraminových detergentů, popsaných v dosavadním stavu techniky. Dále jsou dostatečně kompatibilní s ostatními aditivy, takže u pohonných hmot s těmito aditivy ani u koncentrátů těchto aditiv nedochází k žádnému oddělování složek. Kromě toho jejich viskozitní chování nezpůsobují ve směsi zvýšení žádných problémů.
- 40
- 45 Příklady provedení vynálezu
- Příprava adičního produktu propylenoxidu s polyizobutenalkoholem (MN = 550) a následná redukční aminace
- 50 Polyizobutenalkohol, připravený podle EP-A 277 345 z vysoce reaktivního polyizobutenu hydroformylací, který má číselnou-střední molekulovou hmotnost MN = 550, byl uveden do reakce s 25 moly propylenoxidu (PO) za běžných reakčních podmínek (hydroxid draselný jako katalyzátor, reakční teplota 135 °C).

260 kapalného amoniaku bylo přidáno k 300 g adičního produktu z předešlého stupně v autoklávu a směs byla zahřívána. Reakce byla prováděna při tlaku vodíku 20 MPa v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího oxid niklu, oxid mědi, zirkonu oxide a molybdenu oxide (postup podle příkladů 1 – 10 v EP-A 696 572) při 210 °C po dobu 10 hodin.

5

Testování dosažených účinků

10

Na motoru Mercedes Benz M 102 E bylo testováno čištění sacích ventilů po přidání polyizobutenalkoholpolyetheraminu podle CEC-metody F-05-A-93. Byl použit komerční benzin „European premium“ podle EN 228, který obsahoval shora uvedený polyizobutenalkoholpolyetheramin jako detergent v dávce 400 mg/kg benzínu.

Následující tabulka ukazuje výsledky testů:

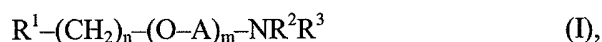
	Úsady na sacích ventilech [mg/ventil]				
	1	2	3	4	průměrná hodnota
bez aditiv	448	517	614	632	553
s aditivy	2	42	14	38	24

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I



25

kde

R^1 je polybutylový nebo polyizobutylový radikál, odvozený od izobutenu a až z 20 % hmotnostních n-butenu, a má číselnou střední molekulovou hmotnost 300 až 2500,

30

R^2 a R^3 mohou být stejné nebo různé a znamenají vodík, alifatický nebo aromatický uhlovodíkový radikál, primární nebo sekundární, aromatický nebo alifatický aminoalkylenový radikál nebo polyaminoalkylenový radikál, polyoxyalkylenový radikál, heteroaryl nebo heterocyklyl, nebo spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou vázány, tvoří kruh, ve kterém mohou být přítomny další heteroatomy, přičemž maximální počet uhlíkových atomů v radikálech R^2 a R^3 dohromady je 400,

35

A je 1,2-propylen a/nebo 1,2-butylen,

40

m je 10 až 45, a

n je 0 nebo 1.

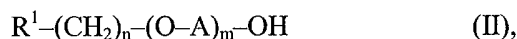
45

2. Polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I podle nároku 1, ve kterém R^1 je polybutylový nebo polyizobutylový radikál, který má číselnou střední molekulovou hmotnost 400 až 850.

3. Polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I podle nároku 1 nebo 2, ve kterém R^2 je vodík a R^3 je také vodík nebo alkylový radikál, který má celkově 2 až 8 uhlíkových atomů, který dále obsahuje 1 až 4 primární, sekundární a/nebo terciární dusíkové atomy.

50

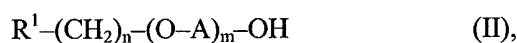
4. Polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, který je odvozený od polyalkenalkoholpolyalkoxylátu vzorce II



kde R^1 , A, m a n mají shora uvedené významy, s podmínkou, že kyslík v oxyalkylátovém radikálu $-A-(O-A)_m-1-OH$ představuje nejméně 16,5 % hmotnostních z číselné střední molekulové hmotnosti celkové molekuly sloučeniny vzorce II.

5. Polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, ve kterém molární hmotnost oxyalkylátového radikálu $-A-(O-A)_m-1-OH$ v polyalkenalkoholpolyalkoxylátu II je 1,5 až 5 násobkem molární hmotnosti výchozího polyalkenalkoholu $R-(CH_2)_n-OH$.

6. Způsob přípravy polyalkenalkoholpolyetheraminů vzorce I podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, při kterém se polyalkenalkoholpolyalkoxyláty vzorce II



kde R^1 , A, m a n mají shora uvedené významy, se podrobí redukční aminaci s amoniakem, monoaminy nebo polyaminy s použitím hydrogenačních nebo aminačních katalyzátorů, obvyklých pro tento účel.

7. Použití polyalkenalkoholpolyetheraminu vzorce I, podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5 jako olejového nosiče, detergentu nebo dispergační přísady v pohonných směsích pro spalovací motory a v mazacích kompozicích.

8. Koncentrát aditiva do pohonné směsi pro spalovací motory nebo do maziva, obsahující polyalkenalkoholpolyetheramin vzorce I podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5 v množství 0,1 až 80 % hmotnostních.

9. Pohonná nebo mazací směs, obsahující účinné množství polyalkenalkoholpolyetheraminu vzorce I podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5.

Konec dokumentu
