

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2004-36
(22) Přihlášeno: 20.05.1997
(30) Právo přednosti: 20.05.1996 DE 1996/19620262
(40) Zveřejněno: 17.02.1999
(Věstník č. 2/1999)
(47) Uděleno: 10.02.2006
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 15.03.2006
(Věstník č. 3/2006)
(86) PCT číslo: PCT/EP1997/002571
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 1997/044366

(11) Číslo dokumentu:

296 503

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:

Melder Johann-Peter, Neuhausen, DE
Blum Gerhard, Limburgerhof, DE
Günther Wolfgang, Mettenheim, DE
Posselt Dietmar, Heidelberg, DE
Oppenländer Knut, Ludwigshafen, DE

(74) Zástupce:

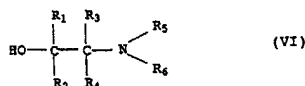
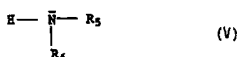
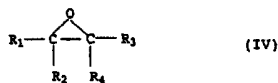
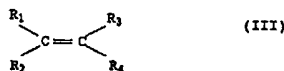
Společná advokátní kancelář Všečeka Zelený Švorčík
Kalenský a partneři, JUDr. Otakar Švorčík, Hájkova 2,
Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Reakční produkt obsahující polyalkylenamin a
použití tohoto produktu, a palivová, mazadlová
a aditivní kompozice**

(57) Anotace:

Je popsán reakční produkt obsahující polyalkylenamin, vyrobený způsobem, který spočívá v tom, že se (a) epoxiduje reaktivní polyalken obecného vzorce III za vzniku epoxidu obecného vzorce IV, (b) konvertuje epoxid obecného vzorce IV s dusíkatou sloučeninou obecného vzorce V, na aminoalkohol obecného vzorce VI a (c) katalyticky dehydratuje uvedený aminoalkohol a hydrogenuje olefin takto vzniklý. Je také popsána palivová kompozice, mazadlová kompozice a aditivní kompozice, které vždy obsahují reakční produkt připravený popsáním způsobem, a použití reakčního produktu připraveného tímto způsobem jako detergentového aditiva pro palivové kompozice.



CZ 296503 B6

Reakční produkt obsahující polyalkylenamin a použití tohoto produktu, a palivová, mazadlová a aditivní kompozice

5 Oblast techniky

Tento vynález se týká reakčního produktu obsahujícího polyalkylenamin, vyrobitelného epoxidací reaktivního polyalkenu za vzniku epoxidu, jeho konvertováním na aminoalkohol a katalytickou dehydratací uvedeného aminoalkoholu a hydrogenací olefinu takto vzniklého. Tento vynález se také týká palivové kompozice, mazadlové kompozice a aditivní kompozice, které vždy obsahují reakční produkt uvedený výše, a použití tohoto reakčního produktu jako detergentového aditiva pro palivové kompozice.

15 Dosavadní stav techniky

Karburátory a vstřikovací systémy naftových motorů, stejně jako vstřikovací systémy pro dávkování paliva v benzínových a v naftových motorech jsou postupně kontaminovány nečistotami. Znečištění je způsobeno částicemi prachu z nasávaného vzduchu do motoru, nespálenými zbytky uhlovodíků za spalovací komory a výfukovými plyny z klikové skříně, vrácenými do karburátoru.

Tyto zbytky posouvají poměr vzduch/palivo při chodu na prázdko a v oblasti nízkého zatížení, takže se směs stává bohatší a spalování více neúplné. V důsledku toho se zvyšuje podíl nespálených nebo částečně spálených uhlovodíků ve výfukových plynech a vzrůstá spotřeba paliva.

Je známo, že těmto nedostatkům lze čelit použitím aditiv do paliva nebo udržováním ventilů a karburátoru nebo vstřikovacích systémů v čistotě (například M. Rossenbeck, „Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive“ [Katalyzátory, tenzidy, aditiva do minerálních olejů], vydavatel J. Falbe a U. Hasserodt, str. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1978)). V závislosti na druhu působení a preferovaného působení takových detergentních aditiv se rozeznávají nyní dvě generace. První generace aditiv je schopna pouze zabránit tvorbě úsad v plnicím systému, avšak neodstraňuje dosavadní úsady. Aditiva druhé generace mohou naproti tomu zabránit a eliminovat úsady (efekt „keep-clean“ a „clean-up“), což je umožněno zejména jejich výtečnou stálostí za tepla v oblastech s poměrně vysokou teplotou, zejména v plnicích ventilech.

Princip struktury molekul těchto aditiv druhé generace, které působí jako detergenty, je založen na vazbě polárních struktur na nepolární nebo oleofilní skupiny obecně s vyšší molekulovou hmotností. Typickými členy druhé generace aditiv jsou produkty založené na polyisobutenu v nepolárním podílu, zejména aditiva polyisobutenaminového typu a polyisobutenaminalkoholového typu. Takové detergenty se mohou připravovat z polyisobutenů různými způsoby několika-
stupňové syntézy.

Polyisobutenaminalkoholy se připravují nejdříve epoxidací polyisobutenů a následnou reakcí epoxidu s žádaným aminem. Takové způsoby, katalyzované homogenními nebo heterogenními katalyzátory, jsou popsány například v dokumentech číslo WO 92/12221, WO 92/14806, EP 0 476 485 EP 0 539 821.

Polyisobutenaminy se získají, pokud se vychází z polyisobutenu, v podstatě dvěma způsoby.

První způsob zahrnuje chlorování polymerní mateřské struktury následovanou nukleofilní substitucí aminy nebo s výhodou amoniakem. Nedostatkem tohoto způsobu je použití chloru, které vede ke vzniku produktů obsahujících chlor nebo chloridy, což je dnes naprosto nežádoucí a je třeba se vzniku takových produktů vyhnout. Například v německých zveřejněných přihláškách

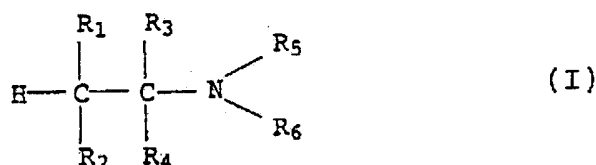
číslo DE-OS 2 129 461 a DE 2 245 918 se popisují reakce halogen obsahujících uhlovodíků s aminovou sloučeninou v přítomnosti akceptoru halogenovodíku.

Podle druhého způsobu se polyisobutenaminy připravují z polyisobutenu hydroformylací a následnou redukční aminací. Například evropský patentový spis číslo EP 0 244 616 a německý patentový spis číslo DE 3 611 230 popisují karbonylace polybutenu nebo polyisobutenu v přítomnosti homogenního katalyzátoru, například oktakarbonylkobaltu, a následnou konverzi oxo-produktu na amin. Nedostatkem tohoto způsobu je, že karbonylace je vysoce technicky komplikovaná a provádí se za vysokotlakých podmínek a za speciálních opatření k odstranění homogenního karbonylačního katalyzátoru.

Úkolem vynálezu je proto poskytnout reakční produkt obsahující polyalkylenamin, výrobitelný způsobem prováděným jednodušeji než způsoby dosavadními, kde produkt je v podstatě prost halogenidů. Takový způsob vychází z polyalkenu a nezahrnuje komplikovanou oxosyntézu.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je reakční produkt obsahující polyalkylenamin obecného vzorce I



ve kterém

R₁ až R₆ mají význam uvedený dále,

vyrobitelný způsobem, který zahrnuje tyto kroky:

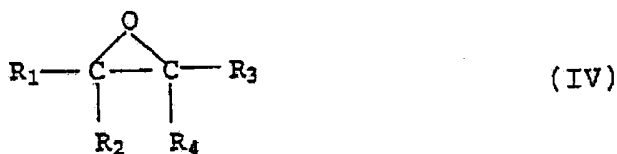
a) epoxidaci reaktivního polyalkenu obecného vzorce III



ve kterém

R₁, R₂, R₃ a R₄ znamenají na sobě nezávisle každý atom vodíku nebo nasycenou nebo mononenasycenou nebo polynenasycenou alifatickou skupinu o číselné střední molekulové hmotnosti až do 40 000, popřípadě substituovanou alkylem s 1 až 6 atomy uhlíku, aminoalkylem s 1 až 6 atomy uhlíku, hydroxyalkenylem s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylem se 2 až 6 atomy uhlíku, alanoylem s 1 až 6 atomy uhlíku, nitroskupinou nebo aminoskupinou, přičemž alespoň jedna ze skupiny R₁ až R₄ má číselnou střední molekulovou hmotnost od 150 do asi 40 000,

za vzniku epoxidu obecného vzorce IV



ve kterém

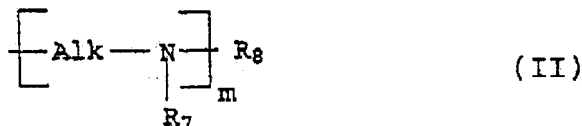
- 5 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ a R_4 mají výše uvedený význam,

b) konvertování uvedeného epoxidu obecného vzorce IV s dusíkatou sloučeninou obecného vzorce V



- 10 ve kterém

- R_5 a R_6 znamenají na sobě nezávisle každý atom vodíku, alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, cykloalkyl se 3 až 10 atomy uhlíku, hydroxyalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, aminoalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenyl se 2 až 10 atomy uhlíku, alkynyl se 2 až 10 atomy uhlíku, fenyl nebo naftyl, aralkyl s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylové části, alkaryl s 1 až 10 uhlíku v alkylové části, heteroaryl, kterým je 5- nebo 6-členný aromatický kruh obsahující od 1 do 4 heteroatomů vybraných z kyslíku, síry a dusíku, nebo alkyleniminovou skupinu vzorce II



kde

20

Alk znamená alkylenovou skupinu s přímým nebo s rozvětveným řetězcem,

m je celé číslo od 0 do 10 a

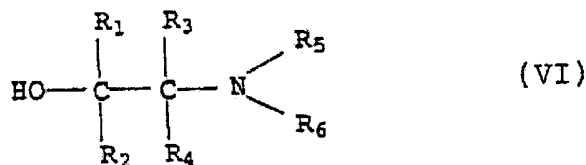
- 25 R_7 a R_8 znamenají na sobě nezávisle každý vodík, alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, cykloalkyl se 3 až 10 atomy uhlíku, hydroxyalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, aminoalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenyl se 2 až 10 atomy uhlíku, alkynyl se 2 až 10 atomy uhlíku, fenyl nebo naftyl, aralkyl s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylové části, alkaryl s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylové části nebo heteroaryl, kterým je 5- nebo 6-členný aromatický kruh obsahující od 1 do 4 heteroatomů vybraných z kyslíku, síry a dusíku, nebo spolu s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří heterocyklickou skupinu,

30

nebo

- 35 R_5 a R_6 spolu s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří heterocyklickou skupinu, přičemž každá ze skupin $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ a R_8 je popřípadě substituována dalšími alkyly s 1 až 10 atomy uhlíku, nesoucími hydroxyskupiny nebo aminoskupiny,

na aminoalkohol obecného vzorce VI



a

- 5 c) katalytickou dehydrataci uvedeného aminoalkoholu a hydrogenaci olefinu takto vzniklého.

Výhodné provedení vynálezu spočívá v reakčním produktu výrobitelném způsobem, při kterém se použije polyalkenepoxidu obecného vzorce IV, jehož polyalkenová část je vytvořena z alkenových monomerů se 2 až 4 atomy uhlíku. Přičemž účelně alkenem se 2 až 4 atomy uhlíku je 1-buten nebo isobuten.

Jiné výhodné provedení vynálezu spočívá v reakčním produktu výrobitelném způsobem, při kterém se použije reaktivního polyalkenu s vysokým podílem terminálních dvojných vazeb.

- 15 Další výhodné provedení vynálezu spočívá v reakčním produktu výrobitelném způsobem, při kterém se použije dusíkatá sloučenina zvolená z amoniaku, ethylen-1,2-diaminu, propylen-1,2-diaminu, propylen-1,3-diaminu, butylendiaminů, mono-, di- a trialkylových derivátů těchto aminů, polyalkylenpolyaminů, jejichž alkylenové části neobsahují více než 6 atomů uhlíku a N-aminoalkylpiperazinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části. Přičemž účelně se použije polyalkenepoxidu obecného vzorce IV, jehož polyalkenová část je vytvořena z 1-butenových nebo isobutenových monomerů a amino část je odvozená od amoniaku.

- 25 Předmětem tohoto vynálezu také je palivová kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje alespoň jeden reakční produkt výrobitelný způsobem uvedeným výše v koncentraci od asi 20 do 5000 mg/kg paliva jako aditivum pro udržování čistého palivového přívodního systému.

- Předmětem tohoto vynálezu také je mazadlová kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že jako aditivum obsahuje alespoň jeden reakční produkt výrobitelný způsobem uvedeným výše v podílu od asi 1 do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

- 30 Předmětem tohoto vynálezu rovněž je aditivní kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje reakční produkt výrobitelný způsobem uvedeným výše.

- 35 Předmětem tohoto vynálezu konečně je použití reakčního produktu výrobitelného způsobem uvedeným výše jako detergentového aditiva pro palivové kompozice.

- Způsob podle vynálezu je výhodný zvláště v případě, kdy jsou reakční složky schopny podléhat nežádoucím sekundárním reakcím za zvolených reakčních podmínek. To může být například tehdy, když se ethylendiaminu použije jako dusíkaté sloučeniny obecného vzorce V. V přítomnosti katalyzátoru, používaného podle vynálezu a majícího dehydratační a zároveň hydrogenační vlastnosti, může docházet k dimerizaci s vytvořením piperazinu, čemuž se může předcházet, pokud se nejprve vytvoří aminoalkohol obecného vzorce VI v prvním stupni způsobu, nezreagovaný amin se odstraní a potom, po přidání katalyzátoru, se může provádět dehydratace a hydrogenace za získání žádaného produktu obecného vzorce I.

- 45 Katalyzátor, kterého se může používat při způsobu podle vynálezu a který má dehydratační a zároveň hydrogenační vlastnosti, se s výhodou volí ze souboru zahrnujícího zeolity nebo porézní oxidy hliníku, křemíku, titanu, zirkonia, niobu, hořčíku a/nebo zinku, kyselé ionexy a heteropoly-

kyseliny, které mají alespoň jeden hydrogenační kov. Jako hydrogenačních kovů se s výhodou používá nikl, kobaltu, mědi, železa, palladia, platiny, ruthenia, rhodia nebo jejich směsí.

Zeolity, kterých se může používat podle vynálezu, jsou například pevné kyselé zeolitové katalyzátory, které jsou popsány v evropském patentu číslo EP 0 539 821, který se zde zahrnuje formou odkazu. Jakožto příklady takových vhodných zeolitů se uvádějí zeolity s mordenitovou, chabasitovou nebo faujasitovou strukturou, zeolity typu A, L, X a Y, zeolity pentasilového typu mající strukturu MFI, zeolity, ve kterých jsou všechny atomy uhlíku a/nebo křemíku nahrazeny cizími atomy, například aluminosilikátové, borosilikátové, ferrosilikátové, berylosilikátové, gallosilikátové, chromosilikátové, arsenosilikátové, antimonosilikátové a bismutosilikátové zeolity nebo jejich směsi a zeolity aluminogermanátové, borogermanátové, gallogermanátové a ferrogermanátové nebo jejich směsi nebo titaniumsilikátové zeolity, například TS-1, ETS 4 a ETS 10.

K optimalizaci selektivity, konverze a životnosti se zeolity, používané způsobem podle vynálezu, mohou dopovat vhodným způsobem dalšími prvky, jako je popsáno například v evropském patentu číslo EP 0 539 821.

Dopování zeolitů shora uvedenými hydrogenačními kovy se může provádět stejným způsobem. Hydrogenační kov má být obsažen ve hmotnostním množství 1 až 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyticky aktivního materiálu a přepočteno na oxid.

Jakožto další vhodné katalyzátory, mající dehydratační a hydrogenační vlastnosti, se uvádějí oxidy, s výhodou kyselé oxidy prvků ze souboru zahrnujícího hliník, křemík, zirkonium, niob, hořčík a zinek nebo jejich směsi, které se dopují alespoň jedním shora uvedeným hydrogenačním kovem. Oxid (vztažený na oxid hlinitý, křemičitý, zirkoničitý, niobičitý, hořečnatý nebo zinečnatý) je obsažen ve hmotnostním množství přibližně 10 až 99 %, s výhodou přibližně 40 až 70 %, vztaženo na hmotnost katalytického materiálu (to je katalyticky aktivního materiálu). Hydrogenační kov (vztaženo na oxid nikelnatý, kobaltnatý, měďnatý, železitý, palladnatý, platnatý, rutheničitý nebo rhoditý) je obsažen ve hmotnostním množství přibližně 1 až 90 %, s výhodou přibližně 30 až 60 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalytického materiálu. Kromě toho mohou oxidy, používané způsobem podle vynálezu, obsahovat malá množství, to je hmotnostně od 0,1 až do asi 5 % (vztaženo na oxidy) dalších prvků, jako jsou například molybden nebo sodík, ke zlepšení katalytických vlastností, jako jsou selektivita a životnost.

Oxidy tohoto typu a způsob jejich přípravy jsou popsány v evropském patentu číslo EP 0 696 572, který je zde zahrnut formou odkazu. Příprava se provádí s výhodou tak, že se nejprve připraví vodný roztok soli, která obsahuje shora uvedené katalyzátorové složky a dosahuje se současného vysrážení přidáním minerální zásady, například uhličitanu sodného popřípadě za mírného zahřívání. Srážení se oddělí, promyje se, vysuší se a kalcinuje se například udržováním po dobu 4 hodin na teplotě 500 °C.

Nové zeolity a aktivní oxidy shora popsané, se mohou popřípadě kondicionovat mletím popřípadě na určitou velikost částic a tvarováním na extrudáty nebo pelety, popřípadě za přidání lisovací pomocné látky, jako je například grafit.

Podle vynálezu je obzvláště výhodné použití katalyzátoru, který obsahuje, vztaženo na celkovou hmotnost katalyticky aktivní látky, hmotnostně

přibližně 30,0 % zirkonia, počítáno jako oxid zirkoničitý,
přibližně 50,0 % niklu, počítáno jako oxid nikelnatý,
přibližně 18,0 % mědi, počítáno jako oxid měďnatý,
přibližně 1,5 % molybdenu, počítáno jako oxid molybdenový, a
přibližně 0,5 % sodíku, počítáno jako oxid sodný.

Alkoxylační katalyzátory, které se s výhodou přidávají do reakční směsi podle vynález, promotují otevření epoxidového kruhu. Jakožto příklady vhodných alkoxylačních katalyzátorů se uvádějí voda a alkoholy, například methanol a ethanol, minerální kyseliny a karboxylové kyseliny.

5

Polyalken obecného vzorce III



kde

10 R_1, R_2, R_3 a R_4 mají shora uvedený význam,

kterého se používá jako výchozí látky pro přípravu epoxidu obecného vzorce IV, je polymer odvozený od alespoň jednoho alkenu s přímým nebo s rozvětveným řetězcem se 2 až 30 atomy uhlíku, s výhodou alkenu se 2 až 6 atomy uhlíku a zvláště alkenu se 2 až 4 atomy uhlíku, přičemž
15 alespoň jedna skupina symbolů R_1 až R_4 má číselnou střední molekulovou hmotnost od přibližně 150 do 40 000.

Jakožto příklady alkenů se 2 až 4 atomů uhlíku se uvádějí ethylen, propylen a zvláště 1-buten a isobuten.

20

Polyalkeny obecného vzorce III, které se s výhodou používají při způsobu podle vynálezu, jsou reaktivní polyalkeny mající vysoký podíl terminálních neboli koncových dvojných vazeb. Možný způsob přípravy takových reaktivních polyalkenů je popsán například v německé zveřejněné přihlášce číslo DE-OS 2 702 604.

25

Obzvláště výhodný je polyisobuten mající číselnou střední molekulovou hmotnost přibližně 800 až 1500.

Při způsobu podle vynálezu se také mohou používat reaktivní polypropyleny. Získají se zvláště
30 metallocenovou katalýzou, popsanou v německé zveřejněné přihlášce číslo DE-OS 4 205 932 a mají koncové dvojně vazby, které jsou převážně obsaženy jakožto vinylidenové skupiny. Polypropyleny, ukončené vinylovými skupinami, se získají například způsobem popsaným v evropském patentu číslo EP 0 268 214.

35 Údaje z výše uvedených zveřejněných patentových přihlášek jsou zde zahrnuty formou odkazů.

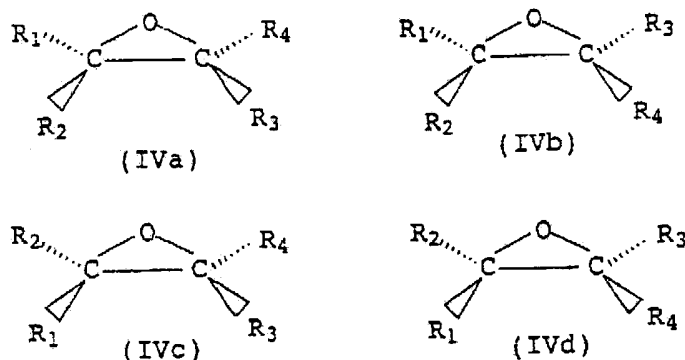
Výhodné katalyzátorové systémy pro přípravu polymerů s koncovými vinylovými skupinami jsou bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid a bis(pentamethylcyklopentadienyl)-
40 hafniumdichlor v roztoku methylalumoxanu v toluenu.

Výhodné katalyzátorové systémy pro přípravu polymerů s koncovými vinylidenovými skupinami jsou bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid, bis(oktadecylcyklopentadienyl)zirkoniumdichlorid a bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid vždy v roztoku methylalumoxanu v toluenu.
45

Shora popsané polyalkyleny obecného vzorce III se nejdříve převádějí na epoxid obecného vzorce IV. Epoxidace se provádí nejdříve například rozpuštěním polyalkenu ve vhodném rozpouštědle, například v diethyletheru, nebo v jiném dipolárním aprotickém rozpouštědle nebo v nepolárním rozpouštědle, jako je xylen nebo toluen, popřípadě vysušením roztoku, přidáním epoxi-

- dačního činidla a provedením epoxidace, za mírného zahřívání, pokud je zapotřebí, například za udržování na teplotě 40 až 70 °C. Pro provádění epoxidace se používají konvenční epoxidační činidla. Jakožto příklady takových činidel se uvádějí peroxykyseliny, například kyseliny perbenzoová, m-chlorperoxybenzoová a peroctová kyselina, alkylperoxyd, například terc-butylhydroperoxid, přičemž m-chlorperoxybenzoová a peroctová kyselina jsou výhodné.

Při epoxidaci se mohou získat různé stereoizomerní formy jednotlivě nebo ve směsi, jako například sloučeniny obecného vzorce IVa, IVb, IVc a IVd



- Určitého izomeru se může použít pro reakci s dusíkatou sloučeninou obecného vzorce V. Zpravidla se však pro provádění aminace používá izomerní směs.

- Příklady vhodných sloučenin obecného vzorce V jsou amoniak, ethylen-1,2-diamin, propylen-1,2-diamin, propylen-1,3-diamin, butylendiaminy a monoalkylderiváty, dialkylderiváty a trialkylderiváty těchto aminů, například N,N-dimethylpropylen-1,3-diamin. Také se mohou používat polyalkylenpolyaminy, jejichž alkýlenové podíly nemají více než 6 atomů uhlíku, například polyethylenpolyaminy, jako diethylentriamin, triethylentetramin a tetraethylenpentamin a také polypropylenpolyaminy. Jakožto další příklady se uvádějí N-aminoalkylpiperaziny s 1 až 6 atomy uhlíku v alkýlovém podílu. S výhodou se používá amoniaku.

- Způsob podle tohoto vynálezu se může provádět kontinuálně nebo po dávkách, přičemž se nechávají reagovat epoxidy s dusíkatou sloučeninou obecného vzorce V při teplotě přibližně 80 až 250 °C, s výhodou přibližně 150 až 210 °C a za tlaku vodíku až přibližně 60, s výhodou přibližně 8 až 30 MPa. Dusíkaté sloučeniny se používá v molárním poměru přibližně 1 : 1 až přibližně 40 : 1, s výhodou v nadbytku přibližně 5 : 1 až přibližně 20 : 1, vztaženou k epoxidu. Reakce se může provádět buď v nepřítomnosti rozpouštědla, nebo v přítomnosti rozpouštědla (například uhlovodíků, jako hexanu, nebo tetrahydrofuranu).

- Alkylové skupiny, které jsou přítomny ve sloučenině obecného vzorce I připravované podle tohoto vynálezu, mají zvláště přímý nebo rozvětvený, nasycený uhlíkový řetězec s 1 až 10 atomy uhlíku. Příkladně se uvádějí nižší alkylové skupiny, to je s 1 až 6 atomy uhlíku, jako jsou například skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, sek-butylová, isobutylová, terc-butylová, n-pentylová, sek-pentylová, isopentylová, n-hexylová a 1-, 2- a 3-methylpentylová skupina, alkylové skupiny s delším řetězcem, jako jsou například skupina heptylová, oktylová, nonylová a decylová skupina s přímým řetězcem a jejich analogy s rozvětveným řetězcem.

- Sloučeniny, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mohou popřípadě obsahovat hydroxylové a aminoalkylové skupiny, ve kterých má alkylový podíl shora uvedený význam a hydroxylová skupina nebo aminoskupina je s výhodou na koncovém atomu uhlíku.

Alkenylové skupiny, které jsou obsaženy ve sloučenině obecného vzorce I připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mají zvláště přímý nebo rozvětvený uhlíkový řetězec s alespoň jednou

5 dvojnou vazbou mezi sousedními atomy uhlíku a 2 až 10 atomy uhlíku. Příkladně se uvádějí mononenasycené alkenylové skupiny se 2 až 10 atomy uhlíku, jako jsou například skupina vinylová, allylová, 1-propenylová, isopropenylová, 1-, 2- 3-butenylová, methallylová, 1,1-dimethallylová, 1-, 2-, 3-, 4- a 5-hexenylová skupina, alkenylové skupiny s delším řetězcem, jako jsou například skupina heptenylová, oktenylová, nonenylová a decenylová skupina s přímým řetězcem a jejich analogy s rozvětveným řetězcem, přičemž je možné, aby byla dvojná vazba v kterékoliv žádoucí poloze. Vynález zahrnuje cis- a trans-izomery shora uvedených alkenylových skupin se 2 až 10 atomy uhlíku.

10 Alkynylové skupiny, které jsou obsaženy ve sloučenině obecného vzorce I připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mají zvláště přímý nebo rozvětvený uhlíkový řetězec s alespoň jednou trojnou vazbou mezi sousedními atomy uhlíku a 2 až 10 atomy uhlíku. Příkladně se uvádějí skupina ethynylová, 1-propynylová a 2-propynylová, 1-, 2- a 3-butyntylová a alkynylové skupiny odpovídající shora uvedeným alkenylovým skupinám.

15 Příklady cykloalkylových skupin, které mohou být použity podle tohoto vynálezu, zahrnují zvláště 3 až 7 atomů uhlíku, jako je skupina cyklopropylová, cyklobutylová, cyklopentylová, cyklohexylová, cykloheptylová, cyklopropylmethyllová, cyklopropylethylová, cyklopropylpropylová, cyklobutylmethyllová, cyklobutylethylová a cyklopentylethylová a podobně.

20 Fenyl a naftyl jsou příklady arylových skupin, které mohou být použity podle tohoto vynálezu.

Aralkylové skupiny, které mohou být použity podle tohoto vynálezu, jsou zvláště fenylalkylové skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém podílu a naftylalkylové skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém podílu. Příkladně se jako aralkylové skupiny uvádějí skupina alkylfenylová a alkylnaftyllová vždy s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém podílu, který je shora definován.

30 Cykloalkylové, arylové a aralkylové skupiny, které jsou přítomny ve sloučenině obecného vzorce I připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mohou obsahovat popřípadě jeden nebo několik, například jeden až čtyři heteroatomy, jako jsou ze souboru zahrnujícího atom kyslíku, síry a dusíku, přičemž výhodnými heteroatomy jsou atom kyslíku a dusíku. Jakožto příklady cyklických heteroalkylových skupin se uvádějí tetrahydrofuranylová, piperidinylová, piperazinylová a morfolinylová skupina. Jako příklady heteroarylových skupin s pětičlenným nebo se šestičlenným aromatickým kruhovým systémem, které obsahují jeden až čtyři shora uvedené heteroatomy, se uvádějí skupina furylová, pyrrolylová, imidazolylová, pyrazolylová, oxazolylová, isoxazolylová, oxadiazolylová, tetrazolylová, pyridylová, pyrimidinylová, pyrazinylová, pyridizinylová, triazinylová a tetrazinylová skupina a podobně. Heterocyklické skupiny stejného typu, které mají alespoň jeden atom dusíku jakožto heteroatom, se mohou vytvářet ze skupin R₅ a R₆ ve výše uvedeném obecném vzorci I, dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány.

40 Alkyleneové skupiny, které jsou přítomny ve sloučenině obecného vzorce I připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mají přímý uhlíkový řetězec s 1 až 10 atomy uhlíku a příkladně se uvádějí ethylenová, propylenová, butylenová, pentylenová a hexylenová skupina, nebo její rozvětvený uhlíkový řetězec s 1 až 10 atomy uhlíku a například jde o skupinu 1,1-dimethylethylenovou, 1,3-dimethylpropylenovou, 1-methyl-3-ethylpropylenovou, 2,3-dimethylbutylenovou, 1,3-dimethylbutylenovou, 1,1-dimethylbutylenovou, 1,2-dimethylpentylenovou a 1,3-dimethylhexylenovou.

50 Příklady substituentů, které jsou vhodné podle vynálezu, jsou alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, aminoalkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, hydroxyalkenylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylová skupina s 2 až 6 atomy uhlíku, alkanoylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, například skupina acetylová a propionylová, nitroskupina a aminoskupina.

- Polyalkenaminy obecného vzorce I, připravené způsobem podle vynálezu, se mohou používat jako aditiva pro kapalné nebo pastovité mazadlové kompozice. Takové mazadlové kompozice obsahují alespoň jeden nový polyalkenamin obecného vzorce I, popřípadě spolu s dalšími běžnými aditivy do mazadel. Jakožto příklady běžných aditiv se uvádějí inhibitory koroze, aditiva proti oděru, činidla zlepšující viskozitu, detergenty, antioxidanty, protipěnová činidla, činidla zlepšující mazivost a činidla zlepšující bod lití. Nové polyalkenaminy obecného vzorce I se používají obvykle v množství hmotnostně od přibližně 1 až do 15 %, s výhodou od přibližně 0,5 až do 10 % a především od 1 až do 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost mazadlové kompozice.
- 10 Příklady takových mazadel zahrnují oleje a tuky pro motorová vozidla a pro průmyslové hnací jednotky, zvláště motorové oleje, převodové oleje a turbínové oleje.

- Polyalkenaminy obecného vzorce I, připravené způsobem podle vynálezu, mohou být kromě toho obsaženy jakožto aditiva v palivových směsích například pro benzínové a pro naftové motory. V těchto palivech působí tyto nové sloučeniny zvláště jako detergenty pro udržování čistého přívodního palivového systému. Kromě dispergačních vlastností mají výhodný vliv na motorová mazadla při provozu motorů. Polyalkenaminy obecného vzorce i, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, se dávají do obchodních paliv ve množství přibližně 20 až 5000, s výhodou přibližně 50 až 1000 mg/kg paliva. Popřípadě se nová aditiva mohou přidávat spolu s jinými známými aditivy.

- Zatímco nová aditiva, která mají číselnou střední molekulovou hmotností přibližně 2000 až 40 000, se s výhodou používají do mazadlových kompozic, polyalkenaminy s číselnou střední molekulovou hmotností přibližně 150 až 5000, s výhodou přibližně 500 až 2500 a především přibližně 800 až 1500, jsou zvláště vhodné jako aditiva do paliv.

- Konečně polyalkenaminy obecného vzorce I, připravené způsobem podle vynálezu, mohou také být přítomny v kombinaci s jinými aditivy, zvláště s detergenty a s disperganty. Zvláště výhodná je například kombinace s polyisobutylaminy popsány v patentu US 4 832 702.

- Zkoušení nových produktů jakožto palivových aditiv, zvláště se zřetelem na jejich vhodnost jako čisticích prostředků pro ventily a karburátory, se provádí pomocí motorových zkoušek, které se provádějí na zkušebním stanovišti s motorem 1,2 l Opel Kadettu podle CEC-F-04-A-87.

- Skvrnová zkouška, kterou popsal například A. Schilling „Les Huiles pour Moteurs et al Graissage des Moteurs“, svazek I, str. 89 a násl. (1962) v mírně upravené formě, se může použít pro testování nových produktů s zřetelem na jejich dispergační vlastnosti.

- Následující příklady ilustrují tento vynález.

Příklady provedení vynálezu

- Připraví se 50% roztok polyisobutenepoxidu v kapalném parafinu (Mihagolo) epoxidací isobutylenu o molekulové hmotnosti 1000 (Glissopal^R 1000, obchodní produkt společnosti BASF AG) a použije se jako výchozí materiál v následujících příkladech. Charakterizace aminoalkenů a odpovídajících aminoalkoholů se provádí stanovením aminového čísla a hydroxylového čísla.

- Katalyzátor, používaný v následujících příkladech a mající dehydratační a hydrogenační vlastnosti, se připravuje způsobem podle evropského patentu číslo EP 0 696 572 a má následující hmotnostní složení (vztaženo v každém případě na celkovou hmotnost katalyticky aktivního materiálu):

- 30,0 % oxidu zirkoničitého,
 50,0 % oxidu nikelnatého,
 18,0 % oxidu měďnatého,
 5 1,5 % oxidu molybdenového,
 0,5 % oxidu sodného.

Příklad 1

10

Jednostupňová kontinuální reakce s amoniakem

- Nechává se kontinuálně reagovat 125 ml/h 50% roztoku polyisobutenepoxidu v kapalném parafínu (Mihagolu) se 250 ml/h amoniaku v trubkovém reaktoru o objemu 1 litr obsahujícím 500 g
 15 katalyzátoru. Reakční teplota v reaktoru je 200 až 205 °C. Tlak je 25 MPa a množství vodíku 100 l/h. Snadno těkavé složky (voda, amoniak a kapalný parafín Mihagol) se oddestilovávají za sníženého tlaku (až na vařáku teplotou 70 °C při tlaku 300 Pa). Aminové číslo získaného produktu je 30,00 a hydroxylové číslo je 2,0.

20

Příklad 2

Jednostupňová přetržitá reakce s amoniakem

- Přidá se 100 g katalyzátoru do 225 g polyisobutenepoxidu rozpuštěného ve 225 g kapalného parafínu (Mihagolu) a 5 g vody. V autoklávu se směs zahřívá na teplotu 200 °C po dobu 4 hodin za tlaku vodíku 20 MPa po přidání 450 ml amoniaku. Po oddělení nízkovroucích podílů za sníženého tlaku se získá produkt prostý rozpouštědla s aminovým číslem 29,2 a s hydroxylovým
 30 číslem 4. To znamená, že se aminoalkohol dehydratoval a hydrogenoval.

30

Příklad 3

Dvoustupňová přetržitá reakce s amoniakem

35

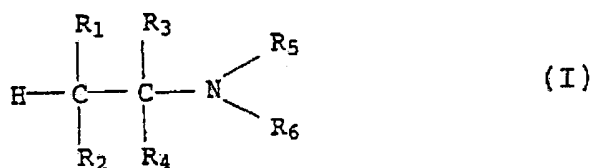
- Rozpustí se 200 g polyisobutenepoxidu ve směsi 200 g kapalného parafínu (Mihagolu), 300 ml tetrahydrofuranu a 12 g vody. V autoklávu se směs zahřívá na teplotu 200 °C po dobu 12 hodin za tlaku dusíku 20 MPa po přidání 300 ml amoniaku. Snadno těkavé složky (voda, tetrahydrofuran a kapalný parafín Mihagol) se oddestilovávají za sníženého tlaku. Aminové číslo získaného
 40 produktu je 32,8 a hydroxylové číslo je 32,2, to znamená, že je přítomen žádaný aminoalkohol.

- Rozpustí se 100 g aminoalkoholu ve 400 g kapalného parafínu (Mihagolu) a přidá se 100 g katalyzátoru. V autoklávu se směs zahřívá na teplotu 200 °C po dobu 24 hodin za tlaku vodíku 20 MPa po přidání 500 ml amoniaku. Po oddělení všech nízkovroucích podílů za sníženého tlaku
 45 se získá produkt prostý rozpouštědla s aminovým číslem 29 a s hydroxylovým číslem 2. To znamená, že se aminoalkohol dehydratoval a hydrogenoval.

50

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Reakční produkt obsahující polyalkylenamin obecného vzorce I



ve kterém

R₁ až R₆ mají význam uvedený dále,

- vyrobitelný způsobem, který zahrnuje tyto kroky:

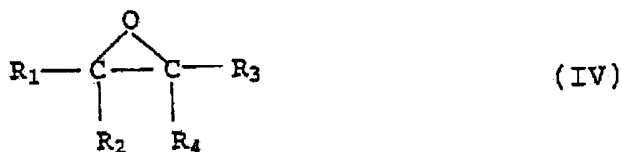
- a) epoxidaci reaktivního polyalkenu obecného vzorce III



ve kterém

R₁, R₂, R₃ a R₄ znamenají na sobě nezávisle každý atom vodíku nebo nasycenou nebo mononenasycenou nebo polynenasycenou alifatickou skupinu o číselné střední molekulové hmotnosti až do 40 000, popřípadě substituovanou alkylem s 1 až 6 atomy uhlíku, aminoalkylem s 1 až 6 atomy uhlíku, hydroxyalkenylem s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylem se 2 až 6 atomy uhlíku, alanoylem s 1 až 6 atomy uhlíku, nitro skupinou nebo aminoskupinou, přičemž alespoň jedna ze skupiny R₁ až R₄ má číselnou střední molekulovou hmotnost od 150 do asi 40 000,

za vzniku epoxidu obecného vzorce IV



ve kterém

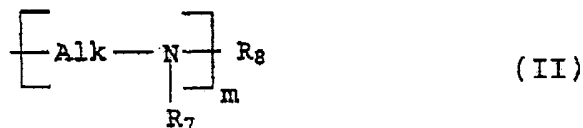
R₁, R₂, R₃ a R₄ mají výše uvedený význam,

- b) konvertování uvedeného epoxidu obecného vzorce IV s dusíkatou sloučeninou obecného vzorce V



ve kterém

- 5 R_5 a R_6 znamenají na sobě nezávisle každý atom vodíku, alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, cykloalkyl se 3 až 10 atomy uhlíku, hydroxyalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, aminoalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenyl se 2 až 10 atomy uhlíku, alkynyl se 2 až 10 atomy uhlíku, fenyl nebo naftyl, aralkyl s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylové části, alkaryl s 1 až 10 uhlíku v alkylové části, heteroaryl, kterým je 5- nebo 6-členný aromatický kruh obsahující od 1 do 4 heteroatomů vybraných z kyslíku, síry a dusíku, nebo alkyleniminovou skupinu vzorce II



10 kde

Alk znamená alkylenovou skupinu s přímým nebo s rozvětveným řetězcem,

m je celé číslo od 0 do 10 a

15

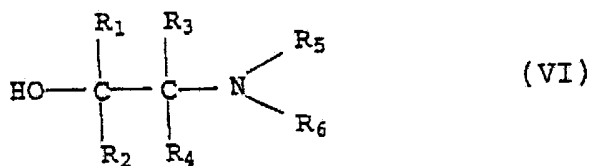
- 20 R_7 a R_8 znamenají na sobě nezávisle každý vodík, alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, cykloalkyl se 3 až 10 atomy uhlíku, hydroxyalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, aminoalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenyl se 2 až 10 atomy uhlíku, alkynyl se 2 až 10 atomy uhlíku, fenyl nebo naftyl, aralkyl s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylové části, alkaryl s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylové části nebo heteroaryl, kterým je 5- nebo 6-členný aromatický kruh obsahující od 1 do 4 heteroatomů vybraných z kyslíku, síry a dusíku, nebo spolu s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří heterocyklickou skupinu,

nebo

25

R_5 a R_6 spolu s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří heterocyklickou skupinu, přičemž každá ze skupin R_5 , R_6 , R_7 a R_8 je popřípadě substituována dalšími alkyly s 1 až 10 atomy uhlíku, nesoucími hydroxyskupiny nebo aminoskupiny,

30 na aminoalkohol obecného vzorce VI



a

c) katalytickou dehydrataci uvedeného aminoalkoholu a hydrogenaci olefinu takto vzniklého.

35

2. Reakční produkt podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použijí polyalkenepoxidů obecného vzorce IV, jehož polyalkenová část je vytvořena z alkenových monomerů se 2 až 4 atomy uhlíku.

40

3. Reakční produkt podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alkenem se 2 až 4 atomy uhlíku je 1-buten nebo isobuten.

4. Reakční produkt podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije reaktivního polyalkenu s vysokým podílem terminálních dvojných vazeb.

5. Reakční produkt podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dusíkatá sloučenina je zvolena z amoniaku, ethylen-1,2-diaminu, propylen-1,2-diaminu, propylen-1,3-diaminu, butylendiaminů, mono-, di- a trialkylových derivátů těchto aminů, polyalkylenpolyaminů, jejichž alkylenové části neobsahují více než 6 atomů uhlíku a N-aminoalkylpiperazinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části.
6. Reakční produkt podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že použije polyalkenepoxidu obecného vzorce IV, jehož polyalkenová část od vytvořena z 1-butenových nebo isobutenových monomerů a aminová část je odvozena od amoniaku.
7. Palivová kompozice, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jeden reakční produkt podle některého z nároků 1 až 6 v koncentraci od asi 20 do 5000 mg/kg paliva jako aditivum pro udržování čistého palivového přívodního systému.
8. Mazadlová kompozice, **vyznačující se tím**, že jako aditivum obsahuje alespoň jeden reakční produkt podle některého z nároků 1 až 6 v podílu od asi 1 do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.
9. Aditivní kompozice, **vyznačující se tím**, že obsahuje reakční produkt podle některého z nároků 1 až 6.
10. Použití reakčního produktu podle některého z nároků 1 až 6 jako detergentového aditiva pro palivové kompozice.

Konec dokumentu
