



EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.09.93 Patentblatt 93/38

Int. Cl.⁵ : **C10L 1/22**

Anmeldenummer : **90124072.1**

Anmeldetag : **13.12.90**

Kraftstoffe für Ottomotoren.

Priorität : **10.01.90 DE 4000539**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
17.07.91 Patentblatt 91/29

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
22.09.93 Patentblatt 93/38

Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 006 527
FR-A- 2 318 148
US-A- 2 901 335
US-A- 3 893 825

Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

Erfinder : **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
W-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Wegner, Brigitte, Dr.**
Paul-Egell-Strasse 7
W-6720 Speyer (DE)
Erfinder : **Mohr, Juergen, Dr.**
Hochgewanne 48
W-6718 Gruenstadt (DE)
Erfinder : **Schwen, Roland, Dr.**
Im Schlossgarten 7
W-6701 Friedelsheim (DE)
Erfinder : **Barthold, Klaus, Dr.**
Paulusbergstrasse 4
W-6800 Mannheim 51 (DE)
Erfinder : **Thomas, Juergen, Dr.**
Merowinger Strasse 5
W-6701 Fussgoenheim (DE)

EP 0 436 864 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 Ottomotoren mit geringen Mengen an Amiden oder Amidammoniumsalzen aus Aminoalkylenpolycarbonsäuren und sekundären langkettigen Aminen.

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

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

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

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

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

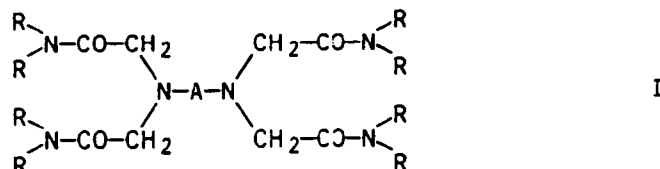
Das molekulare Bauprinzip von Kraftstoff-Detergenzien kann verallgemeinernd angegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder lipophilen Resten.

Als Vertreter der zweiten Additiv-Generation haben sich neben Produkten auf der Basis von Polyisobutenen, z.B. Polyisobutylamine gemäß DE-OS 3 611 230, insbesondere Amide, Imide und Imid/Amide verschiedener Carbonsäuren und Polycarbonsäuren bewährt.

Hervorzuheben sind hier die bekannten Wirkstoffe auf der Basis von Trilonderivaten und höheren verzweigten Aminen wie sie in EP-A2-0 006 527 beschrieben sind.

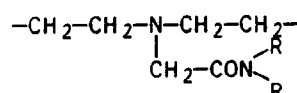
Aus der US 2 901 335 sind Aminsäure Salze von Aminocarbonsäuren bekannt, die in verbleiten Kraftstoffen zur Stabilisierung der Bleiverbindungen eingesetzt werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß der Zusatz zu Kraftstoffen für Ottomotoren in Mengen von 100 bis 1500 ppm von Amiden oder Amidammoniumsalzen der Formeln I und II



und deren Gemische, wobei

A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel

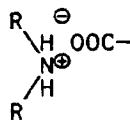


und

R im wesentlichen gradkettige aliphatische Reste, insbesondere Alkylreste mit 10 bis 30, bevorzugt 14 bis 24

C-Atomen bedeutet, wobei die Amidstrukturen auch zum Teil in Form der Ammoniumsalzstruktur der Formel

5



10 vorliegen können, besonders wirksam in Bezug auf Vergaser- und Ventilvereinigung ist.

Die Amide bzw. Amid-Ammoniumsalze z.B. der Nitrilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure werden durch Umsetzung der Säuren mit 0,5 bis 1,5 Mol Amin, bevorzugt 0,8 bis 1,2 mol Amin pro Carboxylgruppe erhalten.

15 Die Umsetzungstemperaturen betragen etwa 80 bis 200°C, wobei zur Herstellung der Amide eine kontinuierliche Entfernung des entstandenen Reaktionswassers erfolgt. Die Umsetzung muß jedoch nicht vollständig zum Amid geführt werden.

Als Amine der Formel

20



kommen insbesondere Dialkylamine in Betracht, in denen R einen geradkettigen Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 14 bis 24 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Im einzelnen seien Dioleylamin, Dipalmitinamin, Dikokosfettamin und Dibehenylamin und vorzugsweise Ditalgfettamin genannt.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Amide bzw. Ammoniumsalze der Amino-Alkylencarbonsäuren der Formeln I und II werden den Kraftstoffen in Mengen von 50 bis 1500 ppm, bevorzugt 50 bis 1000 ppm, insbesondere 100 bis 500 ppm, zugesetzt.

30 Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyltertiärbuthylether enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Amid- und Ammoniumsalzen der Aminoalkylencarbonsäuren enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder Detergents.

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

40 Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenylendiamin, 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.

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

45

Beispiele

A) Herstellung der Nitriloessigsäureamide

50 1) 240 g (0.48 Mol) Ditalgfettamin und 35 g (0.12 Mol) Ethylendiamintetraessigsäure wurden aufgeschmolzen und auf 190°C erhitzt, wobei das entstandene Reaktionswasser kontinuierlich abdestillierte. Die Umsetzung wurde nach ca. 25 Stunden bei einer Säurezahl < 5 und einer Aminzahl < 1.1 abgebrochen. Durch Anlegen von Wasserstrahlvakuum (2 Stunden, 120°C) wurde das Reaktionswasser vollständig entfernt. Man erhielt 265 g eines braunen, wachsartigen Feststoffes der zur leichteren Handhabung z.B. mit Xylol verdünnt werden kann.

55

2) 100 g (0.2 Mol) Ditalgfettamin und 14.6 g (0.05 Mol) Ethylendiamintetraessigsäure wurden 8 Stunden auf 180°C erwärmt. Nach dieser Zeit waren ca. 50 % des Amins zum Amid abgereagert (Säurezahl 45.8, Theorie 49.7). Man erhielt 97.6 g des Amid/Ammoniumsalzes als hellbraunen, wachsartigen Feststoff.

3) In eine Schmelze von 229.5 g (0.45 Mol) Ditalgfettamin wurden bei 80°C 28.65 g (0.15 Mol)

Nitrilotriessigsäure (Trilon A) eingetragen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 10 Stunden auf 180 bis 190°C erhitzt. Zur vollständigen Entfernung des Reaktionswassers wurde das Produkt noch 2 Stunden bei 120°C am Wasserstrahlvakuum getrocknet. Man erhielt 249 g (Theorie 250 g) hellbraunen, wachsartigen Feststoff.

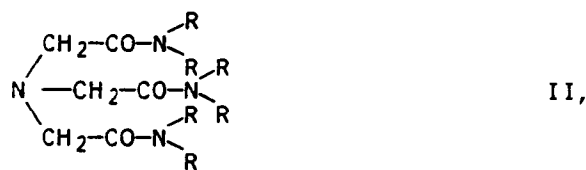
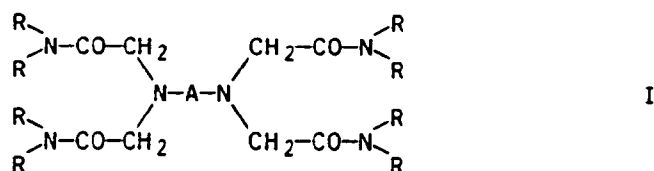
B) Prüfung als Ventiltreiniger

Produkt	Ablagerung [mg]* Ventil-Nr.			
	1	2	3	4
Polyisobutylamin nach DE-OS 3 611 230	3	0	2	1
Beispiel (A) (1)	44	0	0	0

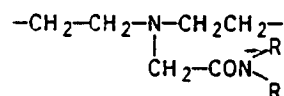
* nach CEC-F-02-T79

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend eine als Detergens wirksame Menge an Amiden, oder Amidammoniumsalzen der Formeln I und II



und deren Gemische, wobei A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel

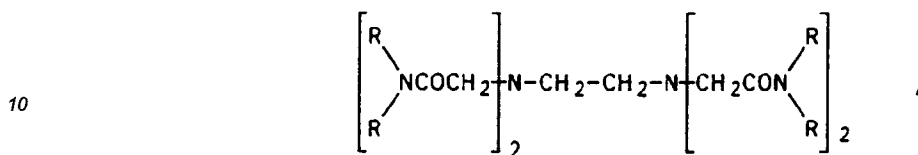


und

in denen R unabhängig voneinander im wesentlichen geradkettige aliphatische Reste mit 10 bis 30 C-Atomen, wobei die Amidgruppen zum Teil auch als Alkylammoniumcarboxylat-Gruppen mit den genannten Resten R vorliegen können, bedeutet.

2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend Amide oder Amidammoniumsalze und deren Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R einen geradkettigen Alkylrest mit 14 bis 24 C-Atomen bedeutet.

- 5 3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend Verbindungen der Formel



10 in der R einen geradkettigen Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und wobei ein Teil der Amidgruppen als Dialkylammoniumcarboxylatgruppen der Amine



vorliegen können.

- 25 4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindungen der Formeln I und II in Mengen von 50 bis 1500 ppm, bezogen auf den Kraftstoff.

5. Kraftstoffe gemäß Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend Verbindungen der Formeln I und II, in denen

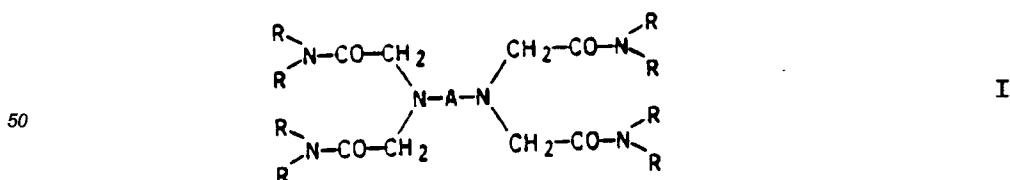


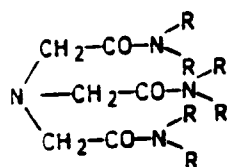
35 den Rest die Ditalgfettamins bedeutet.

6. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Kraftstoffdetergentien, Vereisungsverhinderer, Korrosionsinhibitoren und/oder Antioxidantien enthalten.

Claims

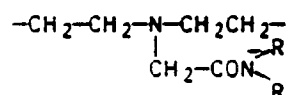
1. A fuel for gasoline engines, containing an amount, effective as a detergent, of amides or amide ammonium salts of the formulae I and II





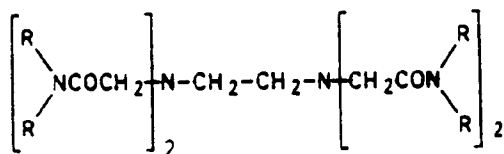
II

or a mixture thereof, where A is straight-chain or branched alkylene of 2 to 6 carbon atoms or the radical of the formula

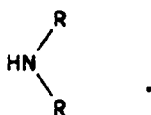


and the radicals R, independently of one another, are essentially straight-chain aliphatic radicals of 10 to 30 carbon atoms, it being possible for some of the amido groups furthermore to be present as alkylammonium carboxylate groups having the stated radicals R.

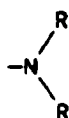
2. A fuel as claimed in claim 1, containing amides or amide ammonium salts or a mixture thereof, wherein R is straight-chain alkyl of 14 to 24 carbon atoms.
3. A fuel as claimed in claim 1, containing compounds of the formula



where R is straight-chain alkyl of 10 to 30 carbon atoms, it being possible for some of the amido groups to be present as dialkylammonium carboxylate groups of the amines



4. A fuel as claimed in claim 1, containing the compounds of the formulae I and II in amounts of from 50 to 1,500 ppm, based on the fuel.
5. A fuel as claimed in any of claims 1 to 4, containing compounds of the formulae I and II, where

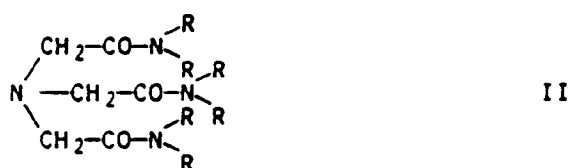
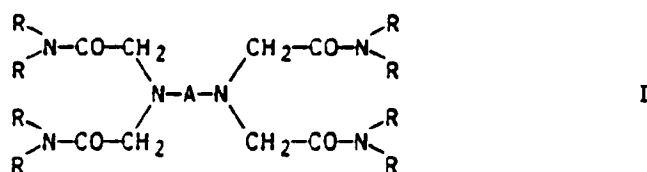


is the radical of di-tallow fatty amine.

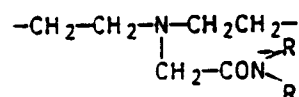
6. A fuel as claimed in claim 1, which contains further fuel detergents, anti-icing agents, corrosion inhibitors and/or antioxidants.

Revendications

1. Carburants pour moteurs à allumage par étincelles, qui contiennent, à titre de détergent, des proportions actives d'amides ou de sels d'amidammonium répondant aux formules I et II

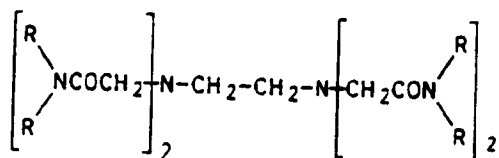


et leurs mélanges, dans laquelle A représente un radical alkylène à chaîne droite ou à chaîne ramifiée, qui comporte de 2 à 6 atomes de carbone, ou le radical de la formule

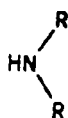


et dans lesquelles les symboles R représentent chacun indépendamment les uns des autres, un radical aliphatique essentiellement à chaîne droite, qui comporte de 10 à 30 atomes de carbone, où les radicaux amide peuvent également en partie se présenter sous forme de radicaux carboxylate d'alkylammonium avec les radicaux R.

2. Carburants suivant la revendication 1, qui contiennent des sels d'amides ou d'amidammonium et leurs mélanges, caractérisés en ce que le radical R représente un groupe alkyle à chaîne droite comportant de 14 à 24 atomes de carbone.
3. Carburants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent des composés de la formule



dans laquelle R représente un radical alkyle à chaîne droite et comporte de 10 à 30 atomes de carbone et où une partie des radicaux amide peuvent se présenter sous forme de radicaux carboxylate de dialkylammonium des amines



4. Carburants suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent les composés des formules I et II en proportions de 50 à 1500 ppm, par rapport au carburant.

5 5. Carburants suivant les revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent des composés des formules I et II dans lesquelles



représente le reste de la disulfamide.

15 6. Carburants suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent d'autres détergents pour carburants, des agents antigivrage, des inhibiteurs de corrosion et/ou d'autres antioxydants.

20

25

30

35

40

45

50

55