

Amingemisch

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Amingemisch, welches als überwiegende Komponenten

(A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (I)



in der

- 15 die Gruppierung PIB ein von 0 bis 20 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten oder Polyisobuten abgeleitetes Gerüst oder einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt,

- 20 die Variablen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können, und

- 25 die Variable x den Wert 0 oder 1, die Variable m den Wert 0 oder 1 und die Variable n den Wert 1, 2 oder 3 annehmen kann,

- wobei das Polyisobutenamin (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 2500 aufweist,

- 30 und

(B) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II)



in der die Variable R^4 einen linearen oder verzweigten C_6 - bis C_{600} -Alkylrest bezeichnet

- 40 und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile ergibt,

enthält und welches durch reduktive Aminierung einer Mischung aus entsprechenden Gew.-Teilen

- 5 (i) des bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoproduktes und eines Alkanols der Formel $R^4\text{-OH}$ oder
- (ii) des bei der Epoxidierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Epoxides und eines Alkanols der Formel $R^4\text{-OH}$ oder
- 10 (iii) der bei der Umsetzung von Polybuten oder Polyisobuten mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff entstehenden Nitroverbindung und eines Alkanols der Formel $R^4\text{-OH}$
- 15 mit Ammoniak oder einem Amin der Formel HNR^2R^3 erhältlich ist.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Kraftstoffzusammensetzung, die dieses Amingemisch enthält, sowie die Verwendung dieses Amingemisches zur Reinigung und Reinhaltung von Einlassventilen in saugrohreinspritzenden Ottomotoren und

20 von Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren.

Gemische aus Polyisobutenaminen und aliphatischen Aminen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie werden insbesondere als Komponenten in Ottokraftstoffadditiv-

25 Formulierungen eingesetzt. So lehrt die WO 03/076554 (1), Hydrocarbylamine mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 140 bis 255 für den Hydrocarbylrest, beispielsweise lineare Alkylamine der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ mit $n = 9$ bis 17, zusammen mit stickstoffhaltigen Kraftstoffdetergentien wie Polyisobutenmonoaminen in unverbleiten Ottokraftstoffen einzusetzen, um Ablagerungen in den Einspritzdüsen von direkteinspritzenden Verbrennungsmotoren zu reduzieren. Die Hydrocarbylamine und die

30 stickstoffhaltigen Kraftstoffdetergentien werden jedoch separat hergestellt und erst in der Additiv-Formulierung zusammengegeben.

In der WO 2009/074608 (2) werden Kraftstoffadditiv-Formulierungen beschrieben, die Polyisobutenylmonoamine oder Polyisobutenylpolyamine als stickstoffhaltige Dispergatoren, synthetische oder mineralische Trägeröle und Amine wie Di-n-tridecylamin, hydriertes Talgfettamin oder Kokosamin enthalten. Derartige Amine dienen als Verstärker bei der Ventilreinigung und Ventilverhinderung in den Verbrennungsmotoren. Die stickstoffhaltigen Dispergatoren und die Amine werden jedoch separat hergestellt und erst

35 in der Additiv-Formulierung zusammengegeben.

40

Die Herstellung derartiger längerkettiger Amine erfolgt üblicherweise aus den entsprechenden Alkoholen durch einen aufwendig Aminierungsschritt mit Ammoniak oder nie-

dermolekularen Aminen, bevor sie in die Kraftstoffadditiv-Formulierungen eingearbeitet werden können. Sollen derartige Amine in Kraftstoffadditiv-Formulierungen mitverwendet werden, stellt sich die Aufgabe, eine einfachere und kostengünstigere Synthese für diese Amine zur Verfügung zu stellen.

5

Demgemäß wurde gefunden, dass sich die Synthese derartiger längerkettiger Amine mit der Herstellung von Polyisobutenaminen in einem einzigen Reaktionsschritt zusammenlegen lässt, wodurch der separate Aminierungsschritt der Alkohole zu den längerkettigen Aminen eingespart werden kann.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit das eingangs durch seine Herstellweise definierte Amingemisch, nachfolgend als „erfindungsgemäßes Amingemisch“ bezeichnet.

15 Da ein Teil der beschriebenen Amingemische als Stoffmischungen – unabhängig von ihrer Herstellweise – neue Stoffe darstellt, sind solche Amingemische auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung, nachfolgend ebenfalls als „erfindungsgemäßes Amingemisch“ bezeichnet.

20 Das erfindungsgemäße Amingemisch enthält vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teile, insbesondere 70 bis 90 Gew.-Teile der Komponente (A) und 5 bis 50 Gew.-Teile, insbesondere 10 bis 30 Gew.-Teile der Komponente (B), wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile ergibt.

25 Steht die Gruppierung PIB für ein von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-%, vor allem 0 bis 1 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten oder vorzugsweise Polyisobuten abgeleitetes Gerüst, befinden sich im Falle von $x = 0$ die Hydroxylgruppen (-OH) und/oder die Aminogruppen ($-NR^2R^3$) gemäß allgemeiner Formel (I) in der Regel an den Kohlenstoffatomen der letzten Isobuten-Einheit in der Polymerkette, meist am
30 α -, β - und/oder γ -Kohlenstoffatom. Derartige Gruppierungen PIB treten vornehmlich bei Ausführungsform (ii) und (iii) auf.

Im Falle von $x = 1$ stellt PIB einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-%, vor allem 0 bis 1 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest dar (nachfolgend als R^1 bezeichnet), welcher an der zusätzlichen Methylengruppierung lediglich eine Aminogruppe ($-NR^2R^3$) trägt ($n = 1$). Diese Aminomethylengruppierung befindet sich üblicherweise überwiegend am α - und β -Kohlenstoffatom oder vorzugsweise überwiegend am α -Kohlenstoffatom der letzten Isobuten-Einheit in der Polymerkette. Derartige Polybutyl- oder Polyisobutylreste R^1 treten vornehmlich bei
40 Ausführungsform (i) auf.

In der EP-A 244 616 (3) wird die Herstellung von Polybutyl- und Polyisobutylaminen der Formel $R^1-CH_2-NR^2R^3$ durch Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten und anschließende reduktive Aminierung des entstehenden Oxoproduktes mit Ammoniak oder Aminen in Analogie zu Ausführungsform (i) beschrieben. Die Bedeutungen der Variablen R^2 und R^3 für die die vorliegende Erfindung bestimmenden Formeln werden von den Bedeutungen der Variablen R^2 und R^3 wie sie (3) definiert sind umfasst.

Die Variablen R^2 und R^3 sind für die vorliegende Erfindung gleich oder verschieden und stehen vorzugsweise für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{13} -Alkylreste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl oder iso-Tridecyl oder für unsubstituierte oder alkylsubstituierte Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen enthaltende Reste wie $-CH_2-CH_2-NH_2$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, $-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, $-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, $[-CH_2-CH_2-NH-]_p-CH_2-CH_2-NH_2$, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 7, insbesondere von 1 bis 3, bedeutet, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(CH_3)-CH_2-OH$ oder $[-CH_2-CH_2-O-]_q-CH_2-CH_2-OH$, worin q eine ganze Zahl von 1 bis 30 bedeutet.

Beispiele für geeignete Amine HNR^2R^3 sind Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Ethylmethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, iso-Propylamin, Di-iso-propylamin, n-Butylamin, Di-n-butylamin, n-Butylmethylamin, iso-Butylamin, Di-iso-butylamin, tert.-Butylamin, Di-tert.-butylamin, 2-Ethylhexylamin, 2-Propylheptylamin, 1,2-Ethylendiamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin. Besonders bevorzugt stehen beide Variablen R^2 und R^3 für Wasserstoff, womit das Amin HNR^2R^3 Ammoniak bezeichnet.

Die Variable R^1 steht vorzugsweise für einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-%, vor allem 0 bis 1 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest, welcher 20 bis 176, insbesondere 36 bis 104, vor allem 60 bis 88 Kohlenstoffatome enthält.

Das Polyisobutenamin der allgemeinen Formel (I) weist vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 1500, insbesondere von 900 bis 1300 auf.

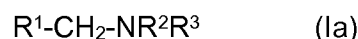
Gemäß Ausführungsform (i) wird die reduktive Aminierung der Mischung aus dem bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoprodukt, welches in der Regel ein Aldehyd/Alkoholgemisch darstellt, und dem Alkohol der Formel R^4-OH üblicherweise wie in Dokument (3) beschrieben durchgeführt. Diese Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen der Formel NHR^2R^3 in einer Wasserstoffatmosphäre wird dabei in der Regel bei Temperaturen von 80 bis 200°C und Drücken bis zu 600 bar, vorzugsweise 80 bis 300 bar, vorgenommen. Zweckmäßigerweise arbeitet man in Gegenwart eines üblichen Hydrierungskatalysators, beispielsweise Raney-

Nickel oder Raney-Kobalt. Die Mitverwendung von unter den Umsetzungsbedingungen inerten organischer Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffen kann vorteilhaft sein. Das in einer Vorstufe erzeugte Oxoprodukt wird üblicherweise – gemäß der Lehre von (3) – durch Hydroformylierung des Polybutens bzw. Polyisobutens, welches vorzugsweise einen hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen (Vinyliden-Doppelbindungen), insbesondere mindestens 70 %, vor allem mindestens 80 % Vinyliden-Doppelbindungen, aufweist, mit Kohlenmonoxid/Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Rhodium- oder Kobaltkatalysators bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C und Drücken von bis zu 600 bar hergestellt. Man kann bei der Herstellung des Oxoproduktes anstelle des beschriebenen hochreaktiven Polybutens bzw. Polyisobutens jedoch auch von mittelreaktivem oder konventionellem Polybuten oder Polyisobuten mit einem Gehalt von weniger als 70 % endständigen Doppelbindungen (Vinyliden-Doppelbindungen), beispielsweise 10 bis weniger als 70 % oder 50 bis weniger als 70%, ausgehen.

Eine bevorzugte Ausführungsform für die vorliegende Erfindung ist ein Amingemisch, welches als überwiegende Komponenten

(A) 0,1 bis 99,9, insbesondere 50 bis 95, vor allem 70 bis 90 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (Ia)

20



in der die Variable R^1 einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

25

und

(B) 0,1 bis 99,9, insbesondere 5 bis 50, vor allem 10 bis 30 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II)

30

enthält und durch reduktive Aminierung einer Mischung aus entsprechenden Gew.-Teilen des bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoproduktes und eines Alkanols der Formel R^4-OH mit Ammoniak oder einem Amin der Formel HNR^2R^3 erhältlich ist.

35

Gemäß Ausführungsform (ii) wird die reduktive Aminierung der Mischung aus dem bei der Epoxidierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Epoxid und dem Alkohol der Formel R^4-OH üblicherweise wie in der EP-A 476 485 (4) beschrieben durchgeführt. Diese Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen der Formel NHR^2R^3 wird dabei in der Regel in Substanz oder in einem unter den Umsetzungsbedingungen inerten Lösungsmittel, beispielsweise gelöst in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwas-

40

- serstoffen oder in Ethern, bei erhöhter Temperatur, beispielsweise am Rückfluss des jeweiligen Lösungsmittels oder in einem Druckgefäß, durchgeführt. Für eine schnelle und vollständige Umsetzung hat sich die Anwesenheit von meist stöchiometrischen Mengen an Wasser als Katalysator als vorteilhaft erwiesen. Als zusätzlich zu verwendende Katalysatoren können saure oder lewis-saure Verbindungen wie p-Toluolsulfonsäure, Carbonsäuren, Bortrifluorid-Etherate, Titanate oder Stannate eingesetzt werden. Das in einer Vorstufe erzeugte Epoxid wird üblicherweise – gemäß der Lehre von (4) – durch übliche Epoxidierungsmittel wie m-Chlorperbenzoesäure, tert.-Butylhydroperoxid oder Peressigsäure, gegebenenfalls in Anwesenheit von Übergangsmetallkatalysatoren wie Molybdän- oder Wolframsalze oder -komplexe, aus Polybuten bzw. Polyisobuten, welches vorzugsweise einen hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen (Vinyliden-Doppelbindungen), insbesondere mindestens 70 %, vor allem mindestens 80 % Vinyliden-Doppelbindungen, aufweist, erzeugt. Man kann bei der Herstellung des Epoxides anstelle des beschriebenen hochreaktiven Polybutens bzw. Polyisobutens jedoch auch von mittelreaktivem oder konventionellem Polybuten oder Polyisobuten mit einem Gehalt von weniger als 70 % endständigen Doppelbindungen (Vinyliden-Doppelbindungen), beispielsweise 10 bis weniger als 70 % oder 50 bis weniger als 70%, ausgehen.
- Üblicherweise erhält man bei Ausführungsform (ii) Polyisobutenamine (I) mit einer Hydroxylgruppe (-OH) ($m = 1$) und mit einer Aminogruppe (-NR²R³) ($n = 1$) und ohne Methylengruppierung ($x = 0$).
- Gemäß Ausführungsform (iii) wird die reduktive Aminierung der Mischung aus der bei der Umsetzung von Polybuten oder Polyisobuten mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff entstehenden Nitroverbindung und dem Alkohol der Formel R⁴-OH üblicherweise wie in der WO 96/03367 (5), der WO 96/03479 (6) und der WO 97/03946 (7) beschrieben durchgeführt. Diese Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen der Formel NHR²R³ wird dabei in der Regel als katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, beispielsweise Edelmetallkatalysatoren wie Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium oder Iridium, Raney-Katalysatoren wie Nickel, Kobalt, Eisen oder Kupfer, Mischkatalysatoren, die beispielsweise Nickel, Zirkonium, Kupfer und Molybdän oder Kupfer, Chrom, Zink und Barium enthalten, oder oxidischen oder sulfidischen Hydrierungskatalysatoren, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei 150 bis 220°C und Wasserstoffdrücken von 1 bis 300 bar und üblicherweise in Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen oder Ethern durchgeführt. Die in einer Vorstufe erzeugte Nitroverbindung wird üblicherweise – gemäß der Lehren der Dokumente (5) bis (7) – durch Umsetzung von Stickoxiden, insbesondere Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Distickstofftrioxid und/oder Distickstofftetroxid, oder Gemischen aus diesen Stickoxiden und Sauerstoff mit Polybuten bzw. Polyisobuten, welches vorzugsweise einen hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen (Vinyliden-Doppelbindungen), insbesondere mindestens 70 %, vor allem mindestens 80 % Vinyliden-

- den-Doppelbindungen, aufweist, drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich oder kontinuierlich und vorteilhafterweise in inerten organischen Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, Ethern, Amiden und/oder Estern erzeugt. Man kann bei der Herstellung der Nitroverbindung anstelle des beschriebenen hochreaktiven Polybutens bzw. Polyisobutens jedoch auch von mittelreaktivem oder konventionellem Polybuten oder Polyisobuten mit einem Gehalt von weniger als 70 % endständigen Doppelbindungen (Vinyliden-Doppelbindungen), beispielsweise 10 bis weniger als 70 % oder 50 bis weniger als 70%, ausgehen.
- 10 Üblicherweise erhält man bei Ausführungsform (iii) Polyisobutenamine (I) mit keiner oder einer Hydroxylgruppe (-OH) ($m = 0$ oder 1) und mit ein bis drei Aminogruppen ($-NR^2R^3$) ($n = 1$ bis 3) und ohne Methylengruppierung ($x = 0$).

- In einer bevorzugten Ausführungsform bezeichnet die Variable R^4 in den Alkanolen der Formel R^4-OH und in den resultierenden aliphatischen Aminen der Komponente (B) einen linearen oder verzweigten C_7 - bis C_{23} -Alkylrest oder einen Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit 24 bis 600 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt wird ein verzweigter C_7 - bis C_{13} -Alkylrest oder einen Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit 24 bis 600, insbesondere 28 bis 176, vor allem 32 bis 88 Kohlenstoffatomen. Beispiele für lineare oder verzweigte C_6 - bis C_{600} -Alkylreste, insbesondere lineare oder verzweigte C_7 - bis C_{23} -Alkylreste und Polybutyl- bzw. Polyisobutylreste mit 24 bis 600 Kohlenstoffatomen sind n-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 2-Methylhexyl, 3-Methylhexyl, 4-Methylhexyl, 5-Methylhexyl, 1,1-Dimethylpentyl, 1,2-Dimethylpentyl, 2,2-Dimethylpentyl, 2,3-Dimethylpentyl, 2,4-Dimethylpentyl, 2,5-Dimethylpentyl, 2-Diethylpentyl, 3-Diethylpentyl, n-Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, 4-Methylheptyl, 5-Methylheptyl, 6-Methylheptyl, 1,1-Dimethylhexyl, 1,2-Dimethylhexyl, 2,2-Dimethylhexyl, 2,3-Dimethylhexyl, 2,4-Dimethylhexyl, 2,5-Dimethylhexyl, 2,6-Dimethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 3-Ethylhexyl, 4-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, 1-Propylheptyl, 2-Propylheptyl, 3-Propylheptyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Cyclohexyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, 2,3-Dimethylcyclohexyl, 2,4-Dimethylcyclohexyl, 2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,6-Dimethylcyclohexyl, 3,4-Dimethylcyclohexyl, 3,5-Dimethylcyclohexyl, 2-Ethylcyclohexyl, 3-Ethylcyclohexyl, 4-Ethylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl sowie ein Polyisobutylrest mit 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72, 76, 80, 84 oder 88 Kohlenstoffatomen.

- Selbstverständlich kann man auch eine Mischungen aus verschiedenen Alkanolen der Formel R^4-OH einsetzen, wodurch naturgemäß eine entsprechende Mischung aus verschiedenen aliphatischen Aminen (II) in der Komponente (B) resultiert.

Bei der reduktiven Aminierung gemäß Ausführungsform (i), (ii) und/oder (iii) können unter den Umsetzungsbedingungen inerte organische Lösungsmittel mitverwendet werden. Die Mitverwendung solcher inerten organischen Lösungsmittel ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn der Anteil der Komponente (B) gegenüber dem Anteil an Komponente (A) relativ gering ist. Als derartige inerte organische Lösungsmittel eignen sich vor allem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Alkane, z. B. n-Pentan, n-Hexan oder n-Heptan, oder technische Alkangemische, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Toluol, Xylol, Naphthalin oder Tetrahydronaphthalin ("Tetralin"), daneben können aber auch beispielsweise Ether wie Diethylether, tert.-Butylmethylether oder Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Vorteilhafterweise setzt man im Handel beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha oder Solvesso® erhältliche technische Kohlenwasserstoffgemische ein. Die genannten Lösungsmittel können meist schon in den Vorstufen – also in der Hydroformylierung bei Ausführungsform (i), in der Epoxidierung bei Ausführungsform (ii) und in der Umsetzung mit Stickoxiden bzw. Stickoxid/Sauerstoff-Gemischen bei Ausführungsform (iii) – zugesetzt werden.

Besonders bevorzugt setzt man als unter den Umsetzungsbedingungen inerte organische Lösungsmittel für die Ausführungsform (ii), (iii) und vor allem für (i) entweder

- L1) wenigstens ein n- oder iso-C₁₀- bis C₁₄-Paraffin oder ein Gemisch solcher Paraffine oder
- L2) wenigstens ein C₁₀- bis C₁₄-Naphthen oder ein Gemisch solcher Naphthene oder
- eine Mischung aus L1) und L2) im Vol.-Mischungsverhältnis von 10:90 bis 90:10

ein. Die Verwendung derartiger inerter organischer Lösungsmittel ist für die Herstellung von Polyisobuten in der WO 2004/087808 (8) beschrieben.

Geeignete paraffinische Lösungsmittel L1) sind beispielsweise die unter der Bezeichnung Mihagol® von der BP Deutschland vertriebenen Produkte, z. B. Mihagol M mit einem Anteil an n-Paraffinen mit einer Kettenlänge von 11 bis 13 Kohlenstoffatomen von mindestens 99 Gew.-%.

Geeignete naphthenische Lösungsmittel L2) sind beispielsweise die unter der Bezeichnung LIAV® von Fortum Oil and Gas vertriebenen Produkte, z. B. Nessel LIAV 230 mit überwiegenden Anteilen an gesättigten cyclischen Aliphaten mit einer Kohlenstoffzahl von 10 bis 14.

Bei Mitverwendung von unter den Umsetzungsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln, insbesondere auch bei Mitverwendung von L1), L2) oder Mischungen aus L1) und L2) im Vol.-Mischungsverhältnis von 10:90 bis 90:10, setzt man diese in

der Regel im Gew.-Verhältnis Amingemisch aus (A) und (B) zu Lösungsmittel von 50 bis 99 : 1 bis 50, insbesondere 55 bis 90 : 5 bis 10, vor allem 60 bis 75 : 25 bis 40 ein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines
5 Amingemisches, welches als überwiegende Komponenten

(A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (I)



10

in der

die Gruppierung PIB ein von 0 bis 20 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten
oder Polyisobuten abgeleitetes Gerüst oder einen von Isobuten und 0 bis 20
15 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt,

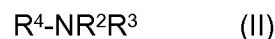
die Variablen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasser-
stoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder se-
kundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalky-
20 lenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können,
oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ring
bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können, und

die Variable x den Wert 0 oder 1, die Variable m den Wert 0 oder 1 und die Vari-
25 able n den Wert 1, 2 oder 3 annehmen kann,

wobei das Polyisobutenamin (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis
2500 aufweist,

30 und

(B) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II)



35

in der die Variable R^4 einen linearen oder verzweigten C_6 - bis C_{600} -Alkylrest be-
zeichnet

und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

40

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile ergibt,

enthält, welches dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus entsprechenden Gew.-Teilen

- 5 (i) des bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoproduktes und eines Alkanols der Formel R^4-OH oder
- (ii) des bei der Epoxidierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Epoxides und eines Alkanols der Formel R^4-OH oder
- 10 (iii) der bei der Umsetzung von Polybuten oder Polyisobuten mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff entstehenden Nitroverbindung und eines Alkanols der Formel R^4-OH

mit Ammoniak oder einem Amin der Formel HNR^2R^3 reduktiv aminierte.

15

Da ein Teil der beschriebenen Amingemische als Stoffmischungen – unabhängig von ihrer Herstellweise – neue Stoffe darstellt, ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Amingemisch, welches als überwiegende Komponenten

- 20 (A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (I)



25 in der

die Gruppierung PIB ein von 0 bis 20 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten oder Polyisobuten abgeleitetes Gerüst oder einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt,

30

die Variablen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können, und

35

die Variable x den Wert 0 oder 1, die Variable m den Wert 0 oder 1 und die Variable n den Wert 1, 2 oder 3 annehmen kann,

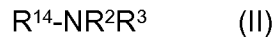
40

wobei das Polyisobutenamin (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 2500 aufweist,

und

(B') 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II)

5



in der die Variable R^{14} einen linearen oder verzweigten C_6 - bis C_9 -Alkylrest bezeichnet

10

und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

enthält, wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B') 100 Gew.-Teile ergibt.

15

Vorzugsweise enthält dieses Amingemisch als Komponente (B') ein aliphatisches Amin der allgemeinen Formel (II), in der die Variable R^{14} einen verzweigten C_6 - bis C_9 -Alkylrest und die Variablen R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff bezeichnen.

20 Besonders bevorzugt enthält dieses Amingemisch als Komponente (B') ein aliphatisches Amin der allgemeinen Formel (II), in der die Variable R^{14} einen 2-Ethylhexylrest und die Variablen R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff bezeichnen.

Insbesondere enthält dieses Amingemisch als Komponente (A) ein Polyisobutenamin der allgemeinen Formel (Ia)

25



in der die Variable R^1 einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 2500 darstellt und die Variablen R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff bezeichnen, und als Komponente (B') ein aliphatisches Amin der allgemeinen Formel (II), in der die Variable R^{14} einen 2-Ethylhexylrest und die Variablen R^2 und R^3 ebenfalls jeweils Wasserstoff bezeichnen.

35

Das erfindungsgemäße Amingemisch aus den überwiegenden Komponenten (A) und (B) bzw. (A) und (B') eignet sich in hervorragender Weise als Kraftstoffadditiv, insbesondere zur Reinigung und Reinhaltung von Einlassventilen in saugrohreinspritzenden Ottomotoren und von Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren. Daher ist eine Kraftstoffzusammensetzung, insbesondere eine Ottokraftstoffzusammensetzung, welche das erfindungsgemäße Amingemisch enthält, auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise weist eine solche Kraftstoffzusammensetzung einen Al-

40

koholgehalt, insbesondere einen Gehalt an C₁- bis C₄-Alkanolen wie Methanol oder insbesondere Ethanol, von 0 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt von mehr als 0 bis 90 Vol.-%, insbesondere von 5 bis 90 Vol.-%, vor allem von 50 bis 85 Vol.-%, auf und ist zum Betreiben von Ottomotoren geeignet.

5

Weiterhin ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Amingemisches aus den überwiegenden Komponenten (A) und (B) bzw. (A) und (B') zur Reinigung und Reinhaltung von Einlassventilen in saugrohreinspritzenden Ottomotoren und von Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10

Das erfindungsgemäße Amingemisch entfaltet beim Betreiben eines Verbrennungsmotors mit einer diese enthaltenden Kraftstoffzusammensetzung eine sehr gute Detergenzwirkung. Neben dieser Wirkung bei der Reinigung und Reinhaltung der Einlassventile, der Einspritzdüsen und des ganzen Einlasssystems des Motors übt sie darüber hinaus eine Reihe weiterer vorteilhafter Wirkungen als Kraftstoffadditive aus: Sie reduzieren das Ventilkleben und/oder sie verbessern die Verträglichkeit der Detergentien mit Trägerölen, vor allem Polyether- und Polyetheramin-Trägerölen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, und/oder sie verbessern die Verträglichkeit in Kraftstoffzusammensetzungen, welche einen mineralischen Kraftstoffanteil und C₁-C₄-Alkanole enthalten.

15

20

Weiterhin sind Kraftstoffadditiv-Konzentrate, die das erfindungsgemäße Amingemisch enthalten, ausreichend dünnflüssig (d.h sie weisen eine ausreichend niedrige Viskosität auf), so dass Kapazitätsengpässe bei der Herstellung solcher Kraftstoffadditiv-Konzentrate aufgrund zeitlich begrenzter Durchflussmengen durch die Apparaturen und Leitungen – auch bei Mitverwendung von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln – vermieden werden; die vergleichsweise niedrige Viskosität wirkt sich auch in nicht vorhersehbarer günstiger Weise auf die Wirkungsweise als Kraftstoffadditive aus.

25

30

Unter Kraftstoffzusammensetzung ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine Ottokraftstoffzusammensetzung zu verstehen. Als Ottokraftstoffe kommen alle handelsüblichen Ottokraftstoffzusammensetzungen in Betracht. Als typischer Vertreter soll hier der marktübliche Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 genannt werden. Weiterhin sind auch Ottokraftstoffzusammensetzungen der Spezifikation gemäß WO 00/47698 mögliche Einsatzgebiete für das erfindungsgemäße Amingemisch.

35

Zum Beispiel ist eine Ottokraftstoffzusammensetzung mit einem Aromatengehalt von maximal 60 Vol.-%, wie beispielsweise maximal 42 Vol.-%, und einem Schwefelgehalt von maximal 2000, wie z.B. maximal 150 Gew.-ppm, zu nennen.

40

Der Aromatengehalt der Ottokraftstoffzusammensetzung beträgt vorzugssweise maximal 50 Vol.-%, insbesondere 1 bis 45 Vol.-%, vor allem 5 bis 40 Vol.-%. Der Schwefel-

gehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 500 Gew.-ppm, insbesondere 0,5 bis 150 Gew.-ppm, vor allem 1 bis 100 Gew.-ppm.

5 Weiterhin kann die Ottokraftstoffzusammensetzung beispielsweise einen Olefingehalt bis zu 50 Vol.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 21 Vol.-%, insbesondere von 2 bis 18 Vol.-%, einen Benzolgehalt von bis zu 5 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere 0,05 bis 0,9 Vol.-%, und/oder einen Sauerstoffgehalt von bis zu 47,5 Gew.-%, wie beispielsweise 0,1 bis 2,7 Gew.-% oder beispielsweise 2,7 bis 47,5 Gew.-% (für Ottokraftstoffzusammensetzungen, die überwiegend Niedrigalkohole enthalten), aufweisen.

10 Insbesondere können auch solche Ottokraftstoffzusammensetzungen beispielhaft genannt werden, welche gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 15 47,5 Gew.-% aufweisen.

Der Sommer-Dampfdruck der Ottokraftstoffzusammensetzung beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

20 Die ROZ der Ottokraftstoffzusammensetzung beträgt in der Regel 75 bis 105. Ein üblicher Bereich für die entsprechende MOZ liegt bei 65 bis 95.

Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

25 Neben dem Einsatz in Ottokraftstoffen ist jedoch auch eine Verwendung des erfindungsgemäßen Amingemisches in anderen Kraft- oder Treibstoffenarten, beispielsweise Dieselkraftstoffen, Kerosin oder Turbinenkraftstoffen, prinzipiell möglich. Auch ein Einsatz in Schmierstoffzusammensetzungen ist denkbar.

30 Als C₁- bis C₄-Alkanole kommen Methanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol und insbesondere Ethanol in Betracht; auch Mischungen der genannten C₁-C₄-Alkanole sind als Niedrigalkohol-Kraftstoffkomponenten möglich. Neben den genannten Niedrigalkohol-Kraftstoffkomponenten kann die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung auch noch Ether mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl-tert.-butylether, im Molekül in einer Menge bis zu 35 30 Vol.-% enthalten.

40 Das erfindungsgemäße Amingemisch kann der zu additivierenden Kraftstoffzusammensetzung allein oder im Gemisch mit weiteren wirksamen Additivkomponenten (Co-Additive) zugesetzt werden.

Als Beispiele für derartige Co-Additive können von der Komponente (A) des erfindungsgemäßen Amingemisches verschiedene Additive mit Detergenswirkung und/oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung (im folgenden zusammen bezeichnet als Detergensadditive) genannt werden. Ein solches Detergensadditiv besitzt in der Regel
5 mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus:

- 10 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;
- 15 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- 20 (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;
- 25 (g) Carbonsäureestergruppen;
- (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder
- 30 (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen.

Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergensadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20,000, insbesondere von 113 bis 10,000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils $M_n = 300$ bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700 bis 2300, in Betracht.

40

Das erfindungsgemäße Amingemisch kann darüber hinaus mit noch weiteren üblichen Komponenten und Additiven kombiniert werden. Hier sind beispielsweise Trägeröle auf

mineralischer Basis oder auf synthetischer Basis ohne ausgeprägte Detergenswirkung zu nennen.

5 Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin oder Naphtha, Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 bis 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500°C, er-
10 hältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

15 Beispiele für verwendbare synthetische Trägeröle können unter Polyolefinen (Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen), (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureestern langkettiger Alkanole ausgewählt werden. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35 C₃- bis C₆-Alkylenoxideinheiten, meist ausgewählt unter
20 Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und iso-Butylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon. Nichtlimitierende Beispiele für hierfür geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₁₈-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind hierfür Tridecanol und Nonylphenol zu nennen.

25 Weitere übliche Kraftstoffadditive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten im Falle von Buntmetallkorrosionsschutz; Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin,
30 Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure; Demulgatoren; Anti- statikmittel; Metallocene wie Ferrocen; Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl; Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl;
35 sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Die genannten Komponenten bzw. Additive können der Kraftstoffzusammensetzung einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat (Additivpaket) zusammen mit dem er-
40 findungsgemäßen Amingemisch zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Amingemisch wird der Kraftstoffzusammensetzung – entweder separat oder in Form eines Konzentrates mit anderen Komponenten bzw. Additiven und gegebenenfalls üblichen Lösungs- und Verdünnungsmitteln – in der Regel in einer Menge von 5 bis 5000, vorzugsweise 10 bis 2000, insbesondere 25 bis 1000, vor allem 5 50 bis 500 Gew.-ppm, jeweils als Reinsubstanz-Gehalt angegeben (also ohne Lösungs- und Verdünnungsmittel und sonstige Komponenten bzw. Additive) und bezogen auf die Gesamtmenge der Kraftstoffzusammensetzung, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten bzw. Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zuge-
gesetzt.

10

Die vorliegende Erfindung soll am nachfolgenden Beispiel, welches nicht als einschränkend aufgefasst werden soll, erläutert werden:

Beispiel

- 500 g Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 und einem Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von mehr als 70 %, 200 g eines Lösungsmittel-
- 5 gemisches aus 80 Gew.-% Mihagol® M und 20 Gew.-% Nessel LIAV® 230 sowie 2,8 g Kobaltcarbonyl-Katalysator wurden 5 Stunden bei 185°C in einem 2,5 Liter-Hubrühr-
- autoklaven unter Rühren bei 280 bar Kohlenmonoxid/Wasserstoff erhitzt. Danach wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator mit 400 ml 10 gew.-%iger Essigsäure entfernt und das Gemisch neutral gewaschen. Das resultierende
- 10 Oxoprodukt wurde zusammen mit 75 g 2-Ethylhexanol, 1,0 Liter Ammoniak, und 100 g Raney-Kobalt in einem 5 Liter-Rollautoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 200 bar bei 180°C behandelt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde der Raney-Kobalt-Katalysator abfiltriert, überschüssiges Ammoniak abgedampft und das Lösungsmittel abdestilliert.

Patentansprüche

1. Amingemisch, enthaltend als überwiegende Komponenten

- 5 (A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (I)



10 in der

die Gruppierung PIB ein von 0 bis 20 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten oder Polyisobuten abgeleitetes Gerüst oder einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt,

15

die Variablen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können, und

20

25 die Variable x den Wert 0 oder 1, die Variable m den Wert 0 oder 1 und die Variable n den Wert 1, 2 oder 3 annehmen kann,

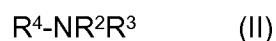
wobei das Polyisobutenamin (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 2500 aufweist,

30

und

- (B) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II)

35



in der die Variable R^4 einen linearen oder verzweigten C_6 - bis C_{600} -Alkylrest bezeichnet

40

und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile ergibt,

erhältlich durch reduktive Aminierung einer Mischung aus entsprechenden Gew.-
5 Teilen

- (i) des bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoproduktes und eines Alkanols der Formel $R^4\text{-OH}$ oder
- 10 (ii) des bei der Epoxidierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Epoxides und eines Alkanols der Formel $R^4\text{-OH}$ oder
- (iii) der bei der Umsetzung von Polybuten oder Polyisobuten mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff entstehenden Nitroverbin-
15 dung und eines Alkanols der Formel $R^4\text{-OH}$

mit Ammoniak oder einem Amin der Formel HNR^2R^3 .

2. Amingemisch nach Anspruch 1, enthaltend als überwiegende Komponenten
20

- (A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel
(Ia)



25 in der die Variable R^1 einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

und

- 30 (B) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II),

erhältlich durch reduktive Aminierung einer Mischung aus entsprechenden Gew.-
35 Teilen des bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoproduktes und eines Alkanols der Formel $\text{R}^4\text{-OH}$ mit Ammoniak oder einem Amin der Formel HNR^2R^3 .

3. Amingemisch nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente (A) ein Polyisobutenamin der Formel (I) oder (Ia) mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 1500.
40

4. Amingemisch nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente (B) ein aliphatisches Amin der Formel R^4-NH_2 , in der die Variable R^4 einen linearen oder verzweigten C_7 - bis C_{23} -Alkylrest oder einen Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit 24 bis 600 Kohlenstoffatomen bezeichnet.

5

5. Amingemisch nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile, insbesondere 70 bis 90 Gew.-Teile der Komponente (A) und 5 bis 50 Gew.-Teile, insbesondere 10 bis 30 Gew.-Teile der Komponente (B), wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile ergibt.

10

6. Verfahren zur Herstellung eines Amingemisches, welches als überwiegende Komponenten

15

- (A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (I)



in der

20

die Gruppierung PIB ein von 0 bis 20 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten oder Polyisobuten abgeleitetes Gerüst oder einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt,

25

die Variablen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können, und

30

die Variable x den Wert 0 oder 1, die Variable m den Wert 0 oder 1 und die Variable n den Wert 1, 2 oder 3 annehmen kann,

35

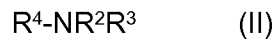
wobei das Polyisobutenamin (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 2500 aufweist,

40

und

- (B) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischenamins der allgemeinen Formel

(II)



5 in der die Variable R^4 einen linearen oder verzweigten C_6 - bis C_{600} -Alkylrest bezeichnet

und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

10 wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile ergibt,

enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus entsprechenden Gew.-Teilen

15

(i) des bei der Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Oxoproduktes und eines Alkanols der Formel R^4-OH oder

20

(ii) des bei der Epoxidierung von Polybuten oder Polyisobuten entstehenden Epoxides und eines Alkanols der Formel R^4-OH oder

(iii) der bei der Umsetzung von Polybuten oder Polyisobuten mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff entstehenden Nitroverbindung und eines Alkanols der Formel R^4-OH

25

mit Ammoniak oder einem Amin der Formel HNR^2R^3 reduktiv aminiert.

7. Amingemisch, enthaltend als überwiegende Komponenten

30 (A) 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines Polyisobutenamins der allgemeinen Formel (I)



35

in der

die Gruppierung PIB ein von 0 bis 20 Gew.-% n-Buten enthaltendem Polybuten oder Polyisobuten abgeleitetes Gerüst oder einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest darstellt,

40

die Variablen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für Was-

5 serstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können, und

10 die Variable x den Wert 0 oder 1, die Variable m den Wert 0 oder 1 und die Variable n den Wert 1, 2 oder 3 annehmen kann,

wobei das Polyisobutenamin (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 2500 aufweist,

15 und

(B') 0,1 bis 99,9 Gew.-Teile eines aliphatischen Amins der allgemeinen Formel (II)

20
$$R^{14}-NR^2R^3 \quad (II)$$

in der die Variable R^{14} einen linearen oder verzweigten C_6 - bis C_9 -Alkylrest bezeichnet

25 und die Variablen R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben,

wobei die Summe der Gew.-Teile der Komponenten (A) und (B') 100 Gew.-Teile ergibt.

30 8. Amingemisch nach Anspruch 7, enthaltend als Komponente (B') ein aliphatisches Amin der allgemeinen Formel (II), in der die Variable R^{14} einen verzweigten C_6 - bis C_9 -Alkylrest und die Variablen R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff bezeichnen.

35 9. Amingemisch nach Anspruch 8, enthaltend als Komponente (B') ein aliphatisches Amin der allgemeinen Formel (II), in der die Variable R^{14} einen 2-Ethylhexylrest und die Variablen R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff bezeichnen.

10. Amingemisch nach Anspruch 9, enthaltend als Komponente (A) ein Polyisobutenamin der allgemeinen Formel (Ia)

40
$$R^1-CH_2-NR^2R^3 \quad (Ia)$$

in der die Variable R^1 einen von Isobuten und 0 bis 20 Gew.-% n-Buten abgeleite-

- ten Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 2500 darstellt und die Variablen R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff bezeichnen, und als Komponente (B') ein aliphatisches Amin der allgemeinen Formel (II), in der die Variable R^{14} einen 2-Ethylhexylrest und die Variablen R^2 und R^3 ebenfalls jeweils Wasserstoff bezeichnen.
- 5
11. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend ein Amingemisch gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
- 10 12. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 11, welche einen Alkoholgehalt von 0 bis 100 Vol.-% aufweist und zum Betreiben von Ottomotoren geeignet ist.
- 15 13. Verwendung eines Amingemisches gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Reinigung und Reinhaltung von Einlassventilen in saugrohreinspritzenden Ottomotoren und von Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Ottomotoren.