

(19)



(11)

**EP 2 773 729 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**13.02.2019 Patentblatt 2019/07**

(51) Int Cl.:

<b>C10L 1/22</b> (2006.01)	<b>C10L 10/04</b> (2006.01)
<b>C10L 10/06</b> (2006.01)	<b>C10M 133/08</b> (2006.01)
<b>C10M 149/12</b> (2006.01)	<b>C10L 1/222</b> (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12780216.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP2012/071844**

(22) Anmeldetag: **05.11.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 2013/064689 (10.05.2013 Gazette 2013/19)**

**(54) VERWENDUNG VON QUATERNISIERTEN POLYETHERAMINEN ALS ADDITIVE IN KRAFT- UND SCHMIERSTOFFEN**

THE USE OF QUATERNIZED POLYETHERAMINES AS ADDITIVES IN FUELS AND LUBRICANTS

UTILISATION DE POLYÉTHÉRAMINES QUATÉRNAIRES EN TANT QU'ADDITIFS DANS DES CARBURANTS ET DES LUBRIFIANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A1- 0 182 669</b>	<b>WO-A1-94/01517</b>
<b>CN-A- 102 108 054</b>	<b>DE-A1- 2 545 163</b>
<b>DE-A1- 3 319 509</b>	<b>DE-A1- 10 239 841</b>
<b>JP-A- 2006 290 956</b>	<b>US-A- 3 362 801</b>
<b>US-A- 4 581 151</b>	<b>US-A1- 2009 293 763</b>

(30) Priorität: **04.11.2011 EP 11187959**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**10.09.2014 Patentblatt 2014/37**

(73) Patentinhaber: **BASF SE**

**67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)**

(72) Erfinder:

- **HANSCH, Markus**  
**67346 Speyer (DE)**
- **BÖHNKE, Harald**  
**68167 Mannheim (DE)**
- **VÖLKEL, Ludwig**  
**67117 Limburgerhof (DE)**
- **WALTER, Marc**  
**67227 Frankenthal (DE)**
- **GRABARSE, Wolfgang**  
**68163 Mannheim (DE)**

- **MOMOHARA ET AL: "Spectrophotometric assay of a wood preservative, N,N-didecyl-N-methyl-poly(oxyethyl)ammonium propionate (DMPAP), in aqueous solution", J WOOD SCI, Bd. 57, 26. Februar 2011 (2011-02-26), Seiten 166-169, XP002666600,**
- **CRETU STELIANA ET AL: "Note about the behavior of some surfactants in the process of stabilization of the MoS2 suspension in mineral oil", BULETIN STIINTIFIC : B, UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURE TI = SCIENTIFIC BULLETIN, POLITEHNICA UNIVERSITY OF BUCHAREST. SERIES B, CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE, UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURE TI, PL, Bd. 55, Nr. 1-2, 1. Januar 1993 (1993-01-01), Seiten 141-145, XP009155197, ISSN: 1220-305X**

**EP 2 773 729 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Hier beschreiben sind neuartige quaternisierte Polyetheramine und deren Herstellung, sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Kraft- und Schmierstoffadditiv. Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung dieser quaternisierten Stickstoffverbindungen als Kraftstoffzusatz zur Verringerung oder Verhinderung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und zur Minimierung des Leistungsverlustes (power loss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen. Hier beschrieben sind auch Additivpakete, welche diese Polyetheramine enthalten; sowie damit additivierte Kraft- und Schmierstoffe. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser quaternisierten Stickstoffverbindungen als Additiv für Ottokraftstoffe, insbesondere zur Verbesserung der Einlasssystemsauberkeit von Ottomotoren.

**Stand der Technik:**

**[0002]** Bei direkteinspritzenden Dieselmotoren wird der Kraftstoff durch eine direkt in den Brennraum reichende Mehrloch-Einspritzdüse des Motors eingespritzt und feinst verteilt (vernebelt), anstatt wie beim klassischen (Kammer-)Dieselmotor in eine Vor- oder Wirbelkammer eingeführt zu werden. Der Vorteil der direkteinspritzenden Dieselmotoren liegt in ihrer für Dieselmotoren hohen Leistung und einem dennoch geringen Verbrauch. Außerdem erreichen diese Motoren ein sehr hohes Drehmoment schon bei niedrigen Drehzahlen.

**[0003]** Zurzeit werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt, um den Kraftstoff direkt in den Brennraum des Dieselmotors einzuspritzen: die konventionelle Verteilereinspritzpumpe, das Pumpe-Düse-System (Unit-Injector-System bzw. Unit-Pump-System) und das Common-Rail-System.

**[0004]** Beim Common-Rail-System wird der Dieselmotorkraftstoff von einer Pumpe mit Drücken bis zu 2000 bar in eine Hochdruckleitung, die Common-Rail geföhrt. Ausgehend von der Common-Rail laufen Stichleitungen zu den verschiedenen Injektoren, die den Kraftstoff direkt in den Brennraum injizieren. Dabei liegt auf der Common-Rail stets der volle Druck an, was eine Mehrfacheinspritzung oder eine spezielle Einspritzform ermöglicht. Bei den anderen Injektionssystemen ist dagegen nur eine geringere Variation der Einspritzung möglich. Die Einspritzung beim Common-Rail wird im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt: (1.) Voreinspritzung, durch die im Wesentlichen eine weichere Verbrennung erreicht wird, so dass harte Verbrennungsgeräusche ("Nageln") vermindert werden und der Motorlauf ruhig erscheint; (2.) Haupteinspritzung, die insbesondere für einen guten Drehmomentverlauf verantwortlich ist; und (3.) Nacheinspritzung, die insbesondere für einen geringen  $\text{NO}_x$ -Wert sorgt. Bei dieser Nacheinspritzung wird der Kraftstoff in der Regel nicht verbrannt, sondern durch Restwärme im Zylinder verdampft. Das dabei gebildete Abgas-/Kraftstoffgemisch wird zur Abgasanlage transportiert, wo der Kraftstoff in Gegenwart geeigneter Katalysatoren als Reduktionsmittel für die Stickoxide  $\text{NO}_x$  wirkt.

**[0005]** Durch die variable, zylinderindividuelle Einspritzung kann beim Common-Rail-Einspritzsystem der Schadstoffausstoß des Motors, z.B. der Ausstoß von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenmonoxid (CO) und insbesondere von Partikeln (Ruß), positiv beeinflusst werden. Dies ermöglicht beispielsweise, dass mit Common-Rail-Einspritzsystemen ausgerüstete Motoren der Euro 4-Norm theoretisch auch ohne zusätzlichen Partikelfilter genügen können.

**[0006]** In modernen Common-Rail-Dieselmotoren können sich unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise bei Verwendung von biodieselhaltigen Kraftstoffen oder von Kraftstoffen mit Metall-Verunreinigungen wie Zink-Verbindungen, Kupfer-Verbindungen, Bleiverbindungen und weiteren Metallverbindungen, an den Injektoröffnungen Ablagerungen bilden, die das Einspritzverhalten des Kraftstoffs negativ beeinflussen und dadurch die Performance des Motors beeinträchtigen, d.h. insbesondere die Leistung verringern, aber zum Teil auch die Verbrennung verschlechtern. Die Bildung von Ablagerungen wird durch bauliche Weiterentwicklungen der Injektoren, insbesondere durch die Veränderung der Geometrie der Düsen (engere, konische Öffnungen mit abgerundetem Auslass) noch verstärkt. Für eine dauerhaft optimale Funktionsweise von Motor und Injektoren müssen solche Ablagerungen in den Düsenöffnungen durch geeignete Kraftstoffadditive verhindert oder reduziert werden.

**[0007]** Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Injektoren Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

**[0008]** Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

**[0009]** Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladitive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

**[0010]** Je nach Wirkungsweise aber auch dem bevorzugten Wirkort solcher Detergensadditive unterscheidet man

heute zwei Generationen.

[0011] 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 (keepclean- und clean-up-Effekt) und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, nämlich an den Einlaßventilen. Derartige Detergentien, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen entstammen können, wie zum Beispiel Polyalkenamine, Polyetheramine, Polybuten-Manichbasen oder Polybutensuccinimide, gelangen im allgemeinen in Kombination mit Trägerölen und teilweise weiteren Additivkomponenten, wie z.B. Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren, zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine Lösungsmittel- bzw. Waschfunktion in Kombination mit den Detergentien aus. Trägeröle sind in der Regel hochsiedende, viskose, thermostabile Flüssigkeiten, welche die heiße Metalloberfläche überziehen und dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Verunreinigungen an der Metalloberfläche verhindern.

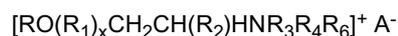
[0012] Kraftstoffadditive jüngerer Generation mit Detergenswirkung weisen häufig quaternisierte Stickstoffgruppen auf.

[0013] So beschreibt z.B. die WO 2006/135881 quaternisierte Ammoniumsalze, hergestellt durch Kondensation eines Hydrocarbyl-substituierten Acylierungsmittels und einer Sauerstoff- oder Stickstoffatom-haltigen Verbindung mit tertiärer Aminogruppe, und anschließender Quaternisierung mittels Hydrocarbylepid in Kombination mit stöchiometrischen Mengen einer Säure, wie insbesondere Essigsäure. Diese Additive werden insbesondere als Dieselmotorkraftstoffadditive zur Verminderung von Leistungsverlust eingesetzt.

[0014] Polyalkensubstituierte quaternisierte Amine, wie insbesondere quaternisierte Polyisobutenamine, und deren Verwendung als Detergensadditive zur Verringerung von Einlassventilablagerungen und als Schmierstoffzusatz für Verbrennungsmotoren sind in der US 2008/0113890 beschrieben.

[0015] Die US 6 331 648 B1 betrifft spezielle quaternäre Etheramin-Verbindungen die eine 1-Ethyl-1,3-propylen-Einheit zwischen Alkoxylatketten und quaternärem Stickstoff eingebaut enthalten. Über die Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Korrosionsschutz- oder Detergens-Additive in Otto- und Dieselmotorkraftstoffen wird spekuliert, ohne jedoch deren Brauchbarkeit zu belegen..

[0016] Die EP 182 669 A1 beschreibt halogen- oder schwefelhaltige alkoxylierte quaternäre Ammoniumverbindungen der generellen Struktur



wobei  $\text{R}_1$  einen Alkylendioxyblock darstellt. Für diese Verbindungen werden eine ganze Reihe von Anwendungen postuliert, u.a. auch allgemein als Kraft- und Schmierstoffadditive, ohne allerdings spezielle Funktionen tatsächlich experimentell zu belegen. Bevorzugte Anionen  $\text{A}^-$  sind Chlorid, Methylsulfat und Ethylsulfat.

[0017] Die US 4 564 372, US 4 581 151, US 4 600 409 und die WO 1985/000620 betreffen mit Alkylhalogeniden quaternisierte, d.h. halogenhaltige, Polyoxyalkylenamin-Salze, bei denen polyoxyalkylen-Einheit und Amineinheit über verschiedene Linkergruppen, wie insbesondere Amin-Linker des Typs  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ . Anwendung als Dispergatoren und Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen wird postuliert, ohne allerdings spezielle Funktionen tatsächlich experimentell zu belegen.

[0018] Es besteht daher die Aufgabe, verbesserte quaternisierte Kraftstoffadditive, bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen und insbesondere in Dieselmotorkraftstoffen und Ottomotorkraftstoffen gleichzeitig einsetzbar sind.

### Kurze Beschreibung der Erfindung:

[0019] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass obige Aufgabe durch Bereitstellung speziell additiver Kraft- und Schmierstoffe gemäß der Definition in den beiliegenden Ansprüchen gelöst werden kann. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Additive sind den bekannten Additiven gemäß Stand der Technik in mehrfacher Hinsicht überlegen und können in Diesel und Ottomotorkraftstoffen gleichzeitig eingesetzt werden. Sie zeichnen sich durch ihre vorteilhafte reinigende und reinhaltende Wirkung auf verschiedene Bauteile von Verbrennungsmotoren aus, wie auf Dieselmotoreinspritzdüsen aber auch auf Einlassventile und Injektoren von Ottomotoren, und verhindern die Bildung von Brennraumablagerungen oder beseitigen bereit gebildete Brennraumablagerungen von Verbrennungsmotoren. Zudem verhindern sie die Bildung von Ablagerungen in Kraftstofffiltern oder beseitigen bereits gebildete Filterverunreinigungen.

### Figurenbeschreibung:

[0020]

Figur 1 zeigt die durch die erfindungsgemäße Verwendung anspruchsgemäßer quaternisierter Verbindungen erzielbare Injektorsauberkeit nach einem Testbetrieb mit einem direkt einspritzenden Otto-Motor (1b und 1c) im Ver-

gleich zu einem Betrieb mit nichtadditiviertem Kraftstoff (1a).

Figur 2 zeigt den Ablauf eines einstündigen Motorentestzyklus gemäß CEC F-098-08.

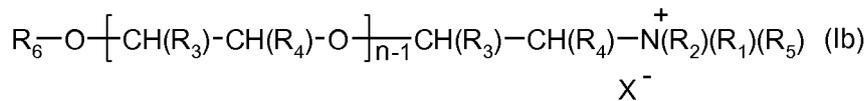
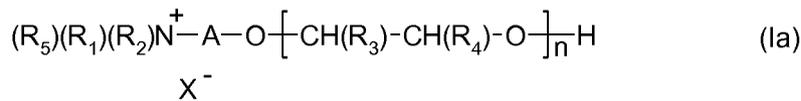
**Detaillierte Beschreibung der Erfindung:**

**A1) Spezielle Ausführungsformen und Aspekte**

**[0021]** Der Umfang der Erfindung ist durch die Ansprüche definiert. Die vorliegende Erfindung betrifft somit in einer ersten Ausführungsform die Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung

- a. eines Polyether-substituierten Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit
- b. einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,

als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors oder als Dieselmotorkraftstoffadditiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren oder als Additiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, und/oder zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID), und/oder zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, wobei die quaternisierte Stickstoffverbindung ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel Ia oder Ib,



worin

$R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkenyl, oder Amino- $C_1$ - $C_6$ -alkyl stehen, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen eine  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen-,  $C_2$ - $C_6$ -Oxyalkylen- oder  $C_2$ - $C_6$ -Aminoalkylen-Rest bilden;

$R_3$  und  $R_4$  gleich oder verschieden sind und für H,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder Phenyl stehen;

$R_5$  für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, ausgewählt unter  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder  $-CH_2CH(OH)Aryl$  steht;

$R_6$  für  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder Aryl oder Alkylaryl steht;

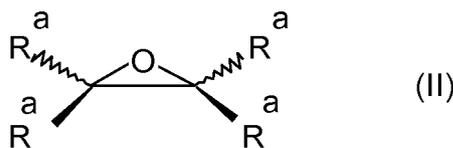
A für einen geradkettigen oder verzweigten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30 und

$X^-$  für ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion steht;

wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter

- (i) einem Epoxid der allgemeinen Formel II



wobei die darin enthaltenen  $R^a$  Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen,

- (ii) einem Salicylat, ausgewählt unter, wie Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n- und i-Propylsalicylat, und n-, i- oder tert-Butylsalicylat;
- (iii) einem Oxalat, ausgewählt unter Dimethyloxalat und Diethyloxalat; und
- (iv) Dimethylcarbonat.

5

**[0022]** In einer zweiten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung nach Ausführungsform 1, wobei das Polyether-substituierte Amin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000 aufweist.

10

**[0023]** In einer dritten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Kraftstoff ausgewählt ist unter Dieselmotoren, Ottokraftstoffen, Biodieselmotoren und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

**[0024]** In einer vierten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung nach einer der ersten bis dritten Ausführungsformen als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen in Einspritzdüsen von direkteinspritzenden Ottomotoren.

15

**[0025]** In einer fünften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung nach einer der ersten bis dritten Ausführungsformen als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, zur Minimierung des powerloss in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen und als Additiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und/oder zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in Common-Rail-Einspritzsystemen.

20

**[0026]** Die weitere Offenbarung betrifft insbesondere folgende Aspekte. In dem Umfang, in dem diese Aspekte den Gegenstand der Erfindung betreffen, stellen die Aspekte spezielle Ausführungsformen der Erfindung dar.

25

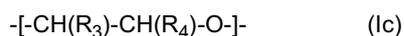
1. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraft- oder Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens eines quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts, oder eine aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhaltlich ist durch Umsetzung

30

- a. eines Polyether-substituierten Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit
- b. einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt.

35

2. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Aspekt 1, worin der Polyether-Substituent Monomereinheiten der allgemeinen Formel Ic



40

umfasst, worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl stehen.

45

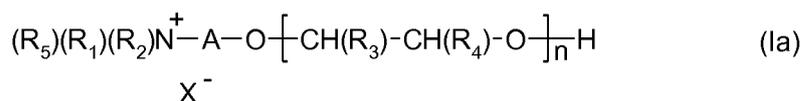
3. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Aspekt 2, wobei das Polyether-substituierte Amin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000, insbesondere 800 bis 3000 oder 900 bis 1500 aufweist.

50

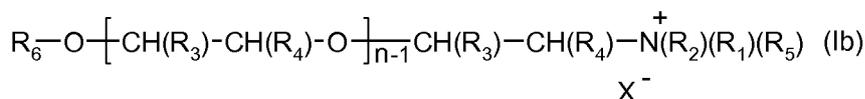
4. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Aspekte, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter Alkylenoxiden ggf in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Mono- oder Polycarbonsäureestern, wie insbesondere Mono- oder Dialkylcarbonsäureestern; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Mono- oder Polycarbonsäureestern; Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten; Alkylhalogeniden; Alkylarylhalogeniden; insbesondere halogen- und schwefelfreien Quaternisierungsmitteln, wie Alkylenoxiden in Kombination mit Säure, wie z.B. einer Carbonsäure; aliphatische oder aromatische Mono- oder Polycarbonsäureestern, wie insbesondere Mono- oder Dialkylcarbonsäureestern; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Mono- oder Polycarbonsäureestern und Dialkylcarbonaten; und Mischungen davon.

55

5. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraft- oder Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens einer quaternisierten Stickstoffverbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib,



5



10

worin

$R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkenyl, Aminoalkyl oder Aminoalkenyl stehen, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen für Alkylen, Oxyalkylen oder Aminoalkylen stehen;

15

$R_3$  und  $R_4$  gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl stehen;

$R_5$  für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, wie insbesondere Alkyl, Hydroxyalkyl, Arylalkyl oder Hydroxyarylalkyl steht;

$R_6$  für Alkyl, Alkenyl, ggf ein oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom, steht;

20

A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 50 steht und

$X^-$  für ein Anion, insbesondere ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion, steht.

25

6. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Aspekt 5, worin

$R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkenyl, oder Amino- $C_1$ - $C_6$ -alkyl stehen, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen eine  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen-,  $C_2$ - $C_6$ -Oxyalkylen- oder  $C_2$ - $C_6$ -Aminoalkylen-Rest bilden;

30

$R_3$  und  $R_4$  gleich oder verschieden sind und für H,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder Phenyl stehen;

$R_5$  für einen durch Quaternisierung eingeführter Rest, ausgewählt unter  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder  $-CH_2CH(OH)Aryl$  steht;

$R_6$  für  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, wie z.B.  $C_{10}$ - $C_{20}$ -,  $C_{11}$ - $C_{20}$ - oder  $C_{12}$ - $C_{20}$ -Alkyl oder Aryl oder Alkylaryl, wobei Alkyl insbesondere für  $C_1$ - $C_{20}$ - bedeutet, steht;

35

A für einen geradkettigen oder verzweigten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30 und

$X^-$  für ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion steht.

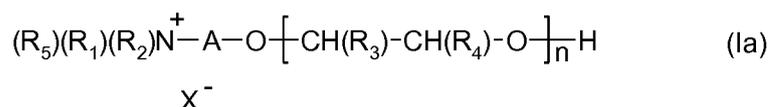
40

7. Kraftstoffstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Aspekte, ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen, Ottokraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

8. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einer der vorhergehenden Aspekte, insbesondere ausgewählt unter solchen, die halogen- und schwefelfrei sind.

45

9. Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ia,



50

worin

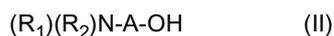
$R_1$  bis  $R_5$ , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

55

wobei man

a. ein Aminoalkanol der allgemeinen Formel II

EP 2 773 729 B1



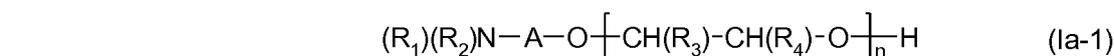
worin

5  $R_1$ ,  $R_2$  und A die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,  
mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



worin

15  $R_3$  und  $R_4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,  
alkoxyliert, wobei man ein alkoxyliertes Amin der Formel



erhält, worin  $R_1$  bis  $R_4$ , A und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und

25 b) die so erhaltene Alkoxyverbindung der Formel Ia-1 quaternisiert, wobei man ein Reaktionsprodukt, umfassend  
wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia erhält, wobei die Quaternisierung beispielsweise mit  
einer Verbindung der allgemeinen Formel IV erfolgt



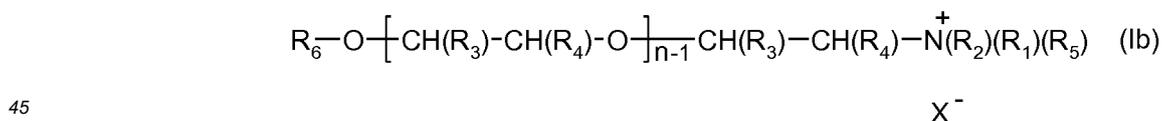
worin

30  $R_5$  für Alkyl oder Aryl steht und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder mit einem Alkylenoxid der Formel



in Kombination mit einer Säure HX quaternisiert, worin X die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei  $R_5$   
für H, Alkyl oder Aryl steht und der Rest  $R_5$  für eine Gruppe  $-CH_2CH(OH)R_5$  steht.

40 10. Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ib,



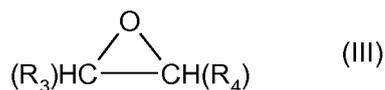
worin  $R_1$  bis  $R_6$ , X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen  
wobei man

50 a) einen Alkohol der allgemeinen Formel V

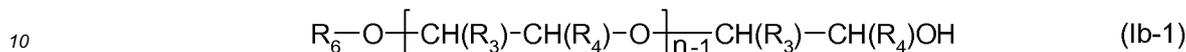


worin

55  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



5        worin  
 $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, alkoxyliert, wobei man einen Polyether der Formel Ib-1 ;

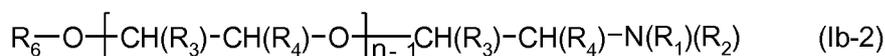


erhält; worin  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_6$ , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

15        b) anschließend den so erhaltenen Polyether der Formel Ib-1 mit einem Amin der allgemeinen Formel



20        worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,  
 aminiert, wobei man ein Amin der Formel Ib-2 erhält

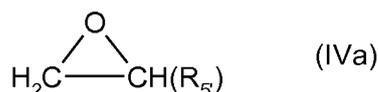


25        worin  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_6$ , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, das Amin der Formel (Ib-2)  
 gegebenenfalls alkyliert, falls  $\text{R}_1$  und/oder  $\text{R}_2$  für H stehen und anschließend

30        c) das Produkt aus Stufe b) quaternisiert, wobei man ein Reaktionsprodukt, umfassend wenigstens eine Ver-  
 bindung der allgemeinen Formel Ib erhält, wobei die Quaternisierung beispielsweise mit einer Verbindung der  
 allgemeinen Formel IV erfolgt



35        worin  
 $\text{R}_5$  für Alkyl oder Aryl steht und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder mit einem Alkylenoxid der Formel



40        in Kombination mit einer Säure HX quaternisiert, worin X die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei  $\text{R}_5$   
 für H, Alkyl oder Aryl steht und der Rest  $\text{R}_5$  für eine Gruppe  $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_5$  steht.

45        11. Verfahren nach Aspekt 9 oder 10, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter: Alkylenoxiden, ggf.  
 in Kombination mit einer Säure; Alkylcarbonaten, wie Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten, wie Dialkylsulfaten; Alkyl-  
 phosphaten, Dialkylphosphaten, Halogeniden, wie Alkyl- oder Arylhalogeniden; aliphatischen und aromatischen  
 Carbonsäureestern, wie Alkanoaten, Dicarbonsäureestern; sowie cyclischen aromatischen oder nichtaromatischen  
 Carbonsäureestern.

50        12. Quaternisierte Stickstoffverbindung erhältlich nach einem Verfahren nach Aspekt 10 oder 11, insbesondere in  
 halogen- und schwefelfreier Form.

55        13. Verwendung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Aspekt 8 oder hergestellt nach einem der Aspekte  
 9 bis 11 als Kraftstoffadditiv oder Schmierstoffadditiv.

14. Verwendung nach Aspekt 12 als Dieselmotortreibstoffadditiv, insbesondere als Kaltfließverbesserer, als Wachs-Anti-  
 Settling Additiv (WASA).

15. Verwendung nach Aspekt 12 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI(Port Fuel Injector) -Motoren

16. Verwendung nach Aspekt 12 als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen oder als Additiv zur Verringerung und/ oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder zur Verringerung und/ oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen..

17. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven, insbesondere Dieselmotorkraftstoffadditiven, wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Ausführungsform 8 oder hergestellt nach einem der Aspekte 9 oder 10.

**[0027]** In einer speziellen Ausgestaltung ist in einigen oder allen obigen Ausführungsformen bzw. Aspekten das Quaternisierungsmittel ein aromatischer Carbonsäureester, wie z.B. Salicylsäureester.

**[0028]** In einer speziellen Ausgestaltung ist in einigen oder allen obigen Ausführungsformen bzw. Aspekten das Quaternisierungsmittel ausgewählt unter Verbindungen der hierin beschriebenen Formeln (1) oder (2).

**[0029]** In einer speziellen Ausgestaltung ist in einigen oder allen obigen Ausführungsformen bzw. Aspekten der durch Quaternisierung eingeführte Rest (Stickstoffsubstituent) insbesondere Alkyl (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl), oder Hydroxyaryllalkyl (wie z.B. 2-Hydroxy-2-phenyl ethyl).

**[0030]** In einer speziellen Ausgestaltung weist in einigen oder allen obigen Ausführungsformen bzw. Aspekten der Polyethersubstituent keine Aryl oder Alkyl-Gruppen auf.

**[0031]** In einer speziellen Ausgestaltung ist in einigen oder allen obigen Ausführungsformen bzw. Aspekten die quaternisierte Stickstoffverbindung eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib).

**[0032]** Jeweils geeignete Testmethoden zur Überprüfung der oben bezeichneten Anwendungen sind den Fachmann bekannt, bzw. in folgendem experimentellen Teil, worauf hiermit ausdrücklich allgemein Bezug genommen wird, beschrieben.

## A2) Allgemeine Definitionen

**[0033]** "Halogenfrei" bzw. "schwefelfrei" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung und weiteren Offenbarung das Fehlen von anorganischer oder organischer halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen und/oder von deren korrespondierenden Ionen, wie Halogenid-Anion und schwefelhaltigen Anionen, wie insbesondere Sulfaten. "Halogenfrei" bzw. "schwefelfrei" umfasst insbesondere das Fehlen von stöchiometrischen Mengen von halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen oder Anionen. Substöchiometrische Mengen von halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen oder Anionen liegen z.B. in molaren Verhältnissen von weniger als 1 : 0,1, oder weniger als 1. 0,01 oder 1:0,001, oder 1:0,0001 von Quaternisierter Stickstoffverbindung zu halogenhaltigen oder schwefelhaltiger Verbindung oder Ionen davon vor.. "Halogenfrei" bzw. "schwefelfrei" umfasst insbesondere auch das vollständige Fehlen von halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen und/oder von deren korrespondierenden Ionen, wie Halogenid-Anion und schwefelhaltigen Anionen, wie insbesondere Sulfaten.

**[0034]** "Carbonsäuren" umfassen insbesondere organische Carbonsäuren, wie insbesondere Monocarbonsäuren des Typs RCOOH, worin R für einen kurzkettigen Hydrocarbylrest steht, wie z.B. eine Niedrigalkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonsäure.

**[0035]** "Quaternisierbare" Stickstoffgruppen oder Aminogruppen umfassen insbesondere primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen.

**[0036]** Werden keine gegenteiligen Angaben gemacht, so gelten folgende allgemeine Bedeutungen:

"Hydrocarbyl" ist breit auszulegen und umfasst sowohl cyclische aromatische oder nichtaromatische, als auch langkettige oder kurzkettige, gerade oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH, S, in ihrer Kette bzw. Ring enthalten können. Hydrocarbyl umfasst beispielsweise die im Folgenden definierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkyl-Reste und deren substituierten Analoga.

**[0037]** "Alkyl" oder "Niedrigalkyl" steht insbesondere für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 1 bis 6, 1 bis 8, 1 bis 10, 1 bis 14 oder 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,

2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl; sowie n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

**[0038]** "Hydroxyalkyl" steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach hydroxylierten Analoga obiger Alkylreste, wie z.B. die monohydroxylierten Analoga obiger geradkettiger oder verzweigter Alkylreste, wie z.B. die linearen Hydroxyalkylgruppen, wie z.B. solchen mit primärer (endständigen) Hydroxylgruppe, wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, oder solchen mit nichtendständigen Hydroxylgruppen, wie 1-Hydroxyethyl, 1- oder 2-Hydroxypropyl, 1- oder 2-Hydroxybutyl oder 1-, 2- oder 3-Hydroxybutyl.

**[0039]** "Alkenyl" steht für ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 2 bis 6, 2 bis 8 2 bis 10 oder 2 oder bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z. B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

**[0040]** "Hydroxyalkenyl" steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach hydroxylierten Analoga obiger Alkenylreste

**[0041]** "Aminoalkyl" und "Aminoalkenyl" steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach aminierten Analoga obiger Alkyl- bzw. Alkenylreste, oder Analoga obiger Hydroxyalkyl, wobei die OH-Gruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist.

**[0042]** "Alkylen" steht für geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoff-Brückengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-

oder für C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppen, wie z.B. -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(Et)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Propyl)-, -CH(n-Propyl)-CH<sub>2</sub>-, -CH(n-Propyl)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Butyl)-, -CH(n-Butyl)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(n-Propyl)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, oder für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppen, wie z.B. ausgewählt unter -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-,

**[0043]** "Oxyalkylen-Reste entsprechen der Definition obiger geradkettiger oder ein- oder mehrfach verzweigter Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenkette durch ein Sauerstoff-Heteroatom 1- oder mehrfach, insbesondere 1-fach unterbrochen ist. Als nichtlimitierende Beispiele sind zu nennen: -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, oder -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

**[0044]** "Aminoalkylen" entsprechen der Definition obiger geradkettiger oder ein- oder mehrfach verzweigter Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenkette durch eine Stickstoffgruppe (insbesondere -NH-Gruppe) 1- oder mehrfach, insbesondere 1-fach unterbrochen ist. Als nichtlimitierende Beispiele sind zu nennen: -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, oder -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

**[0045]** "Alkenylen" steht für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigten Analoga obiger Alkylengruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkenylene oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylen, wie -CH=CH-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH=CH-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH-.

**[0046]** "Cycloalkyl" steht für carbocyclische Reste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, sowie Cyclopropyl-methyl, Cyclopropyl-ethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclobutyl-ethyl, Cyclopentyl-methyl, Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopropyl-methyl, Cyclopropyl-ethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl, wobei die Anbindung an den Rest des Moleküls über jegliches geeignetes

C-Atom erfolgen kann.

**[0047]** "Cycloalkenyl" oder ein- oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl" steht insbesondere für monocyclische, ein oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 5 bis 8, vorzugsweise bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie z.B. die einfach ungesättigten Reste Cyclopenten-1-yl, Cyclopenten-3-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohexen-3-yl und Cyclohexen-4-yl;

**[0048]** "Aryl" steht für ein- oder mehrkernige, vorzugsweise ein- oder zweikernige, gegebenenfalls substituierte aromatische Reste mit 6 bis 20 wie z.B. 6 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, wie z.B. Phenyl, Biphenyl, Naphthyl wie 1- oder 2-Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Fluorenyl, Indenyl und Phenanthrenyl. Diese Arylreste können gegebenenfalls 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen.

**[0049]** "Alkylaryl" steht für die in beliebiger Ringposition ein- oder mehrfach, insbesondere 1- oder 2-fach, Alkyl-substituierten Analoga obiger Arylreste, wobei Aryl ebenfalls die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, wie z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Phenyl-, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste in beliebiger Ringposition liegen können..

**[0050]** "Substituenten" für hierin angegebene Reste, sind insbesondere ausgewählt sind unter Ketogruppen, -COOH, -COO-Alkyl, -OH, -SH, -CN, Amino, -NO<sub>2</sub>, Alkyl-, oder Alkenylgruppen.

**[0051]** Mn (zahlenmittleres Molekulargewicht) wird in herkömmlicher Weise bestimmt; insbesondere beziehen sich die Angaben auf Werte, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie oder Massenspektrometrie.

### A3) Starter-Verbindungen (Alkohole der Formel V und Aminoalkohole der Formel II)

**[0052]**

a) Alkohole der allgemeinen Formel V



worin R<sub>6</sub> für Alkyl, Alkenyl, ggf ein oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom, steht;

b) Aminoalkohole der allgemeinen Formel II



worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkenyl, Aminoalkyl oder Aminoalkenyl stehen, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen für Alkylen, Oxyalkylen oder Aminoalkylen stehen; und A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist.

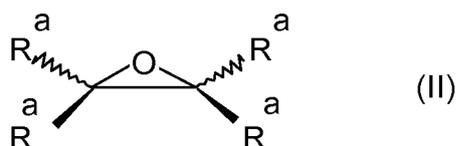
**[0053]** In erfindungsgemäßen Ausführungsformen sind R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>6</sub> wie in obiger erster Ausführungsform bzw. gemäß Anspruch 1 definiert.

### A4) Quaternisierungsmittel:

**[0054]** Als Quaternisierungsmittel kommen im Prinzip alle als solche geeigneten Verbindungen in Betracht. Das Quaternisierungsmittel ist insbesondere ausgewählt unter Alkylendioxyden ggf. in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Carbonsäureestern, wie insbesondere Dialkylcarboxylaten; Alkanoaten; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Carbonsäureestern; Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten; Alkylhalogeniden; Alkylarylhalogeniden; und Mischungen davon.

**[0055]** Erfindungsgemäß ist das Quaternisierungsmittel unter den in der ersten Ausführungsform bzw. in Anspruch 1 genannten ausgewählt, nämlich unter

(i) einem Epoxid der allgemeinen Formel II



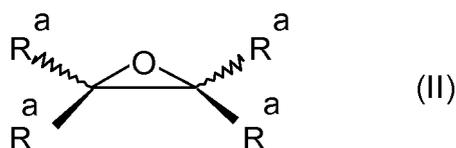
5

wobei die darin enthaltenen  $R^a$  Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen,  
 (ii) einem Salicylat, ausgewählt unter, wie Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n- und i-Propylsalicylat, und n-, i- oder tert-Butylsalicylat;  
 (iii) einem Oxalat, ausgewählt unter Dimethyloxalat und Diethyloxalat; und  
 (iv) Dimethylcarbonat.

10

15

**[0056]** In einer besonderen, erfindungsgemäßen Ausführungsform erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms jedoch mit mindestens einem Quaternisierungsmittel ausgewählt aus Epoxiden, insbesondere Hydrocarbyl-Epoxiden



20

wobei die darin enthaltenen  $R^a$  Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen. Dabei kann der Hydrocarbylrest wenigstens 1 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere sind dies aliphatische oder aromatische Reste, wie z.B. lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkylreste oder aromatische Reste, wie Phenyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylphenyl.

25

**[0057]** Als Hydrocarbyl-Epoxide eignen sich beispielsweise aliphatische und aromatische Alkylenoxide, wie insbesondere  $C_{2-16}$ -Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1,2-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-pentenoxid, 1,2-Decenoxid, 1,2-Dodecenoxid oder 4-Methyl-1,2-pentenoxid; Tetradecanoxid; Hexadecenoxid; sowie aromaten-substituierte Ethylenoxide, wie gegebenenfalls substituiertes Styroloxid, insbesondere Styroloxid oder 4-Methyl-styroloxid.

30

**[0058]** Im Falle der Verwendung von Epoxiden als Quaternisierungsmittel werden diese in Gegenwart oder in Abwesenheit von freien Säuren, insbesondere in Gegenwart oder Abwesenheit von freien Protonensäuren, wie vor allem mit  $C_{1-12}$ -Monocarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure oder  $C_{2-12}$ -Dicarbonsäuren wie Oxalsäure oder Adipinsäure; oder auch in Gegenwart oder Abwesenheit von Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure oder wässrigen Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, eingesetzt. Das so hergestellte Quaternisierungsprodukt ist damit entweder "säurehaltig" oder "säurefrei" im Sinne der vorliegenden Erfindung und weiteren Offenbarung.

35

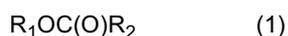
**[0059]** Als weitere Gruppe von Quaternisierungsmittel sind insbesondere zu nennen Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure (insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure) oder einer aliphatischen Polycarbonsäure (insbesondere Dicarbonsäure).

40

**[0060]** In einem weiteren hier offenbarten Aspekt erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms mit mindestens einem Quaternisierungsmittel der folgenden generischen Formeln a) oder b):

45

a) Verbindungen der allgemeinen Formel 1



50

worin

$R_1$  für einen Niedrigalkylrest steht und

$R_2$  für einen gegebenenfalls substituierten einkernigen Aryl- oder Cycloalkylrest steht, wobei der Substituent ausgewählt ist unter OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $C(O)OR_3$ ;  $R_{1a}OC(O)-$ , worin  $R_{1a}$  die oben für  $R_1$  angegebenen Bedeutungen besitzt, und  $R_3$  für H oder  $R_1$  steht;

55

oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel 2



worin

$R_1$  und  $R_{1a}$  unabhängig voneinander für einen Niedrigalkylrest steht und A für Hydrocarbylen (wie Alkylen oder Alkenylen) steht.

**[0061]** Als insbesondere geeignete, erfindungsgemäße Quaternisierungsmittel sind die Niedrigalkylester der Oxalsäure zu nennen, wie Dimethyloxalat und Diethyloxalat.

**[0062]** In einem weiteren hier offenbarten Aspekt ist das Quaternisierungsmittel ausgewählt unter Verbindungen der Formel 1, worin

$R_1$  für einen  $C_1$ -,  $C_2$ - oder  $C_3$ -Alkylrest steht und

$R_2$  für einen substituierten Phenylrest steht, wobei der Substituent für HO- oder einen Esterrest der Formel  $R_{1a}OC(O)$ - steht der sich in para-, meta- oder insbesondere ortho-Stellung zum Rest  $R_1OC(O)$ - am aromatischen Ring befindet.

**[0063]** Als insbesondere geeignete, erfindungsgemäße Quaternisierungsmittel sind die Niedrigalkylester der Salicylsäure zu nennen, wie Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n- und i-Propylsalicylat, und n-, i- oder tert-Butylsalicylat.

**[0064]** Ein "aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion" X- ist beispielsweise ein Halogenid, wie z.B. ein Chlorid oder Bromid, ein Sulfatrest ( $(SO_4)^{2-}$ ), oder der anionische Rest einer ein- oder mehrwertigen, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, oder der anionische Rest  $ROC(O)O$ - resultierend aus der Quaternisierungsreaktion eines Dialkylcarbonates.

#### A5) Quaternisierbare Stickstoff-Verbindungen (der Formel II):

**[0065]** Die quaternisierbare Stickstoff-Verbindung ist ausgewählt unter Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe und wenigstens einer Hydroxylgruppe, welche mit einem Polyetherrest verknüpfbar ist.

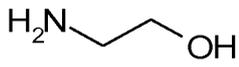
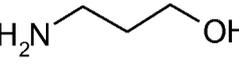
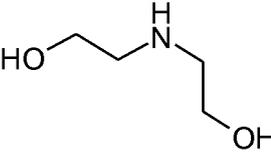
**[0066]** Insbesondere ausgewählt sind die quaternisierbaren Stickstoff-Verbindung unter Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Diaminen.

**[0067]** Beispiele für geeignete "hydroxyalkyl-substituierte Mono- oder Polyamine" sind solche, die mit wenigstens einem, wie z.B. 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, Hydroxyalkyl-Substituierten ausgestattet sind.

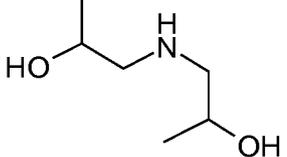
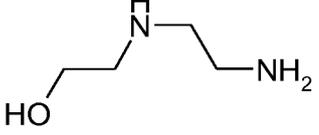
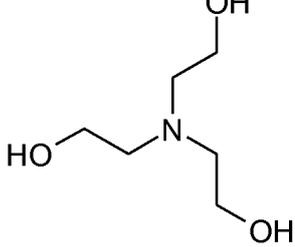
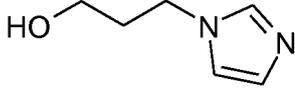
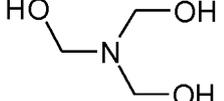
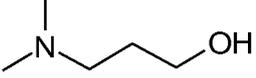
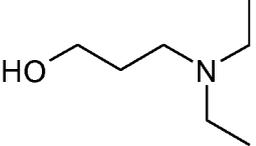
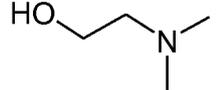
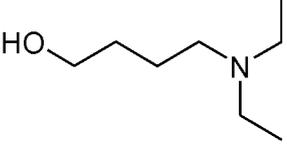
**[0068]** Als Beispiele für "Hydroxyalkyl-substituierte Monoamine" können genannt werden: N-Hydroxyalkyl-monoamine, N,N-Dihydroxyalkyl-monoamine und N,N,N-Trihydroxyalkylmonoamine, wobei die Hydroxyalkylgruppen gleich oder verschieden sind und außerdem wie oben definiert sind. Hydroxyalkyl steht dabei insbesondere für 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl.

**[0069]** Beispielsweise können folgende "Hydroxyalkyl-substituierte Polyamine" und insbesondere "Hydroxyalkyl-substituierte Diamine" genannt werden: (N-Hydroxyalkyl)-alkylendiamine, N,N-Dihydroxyalkyl-alkylendiamine, wobei die Hydroxyalkylgruppen gleich oder verschieden sind und außerdem wie oben definiert sind. Hydroxyalkyl steht dabei insbesondere für 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; Alkylen steht dabei insbesondere für Ethylen, Propylen oder Butylen.

**[0070]** Folgende quaternisierbare Stickstoffverbindungen seien insbesondere genannt:

NAME	FORMEL
<b>Alkohole mit primärem und sekundärem Amin</b>	
Ethanolamin	
3-Hydroxy-1-propylamin	
Diethanolamin	

(fortgesetzt)

NAME	FORMEL
<b>Alkohole mit primärem und sekundärem Amin</b>	
Diisopropanolamin	
N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin	
<b>Alkohole mit tertiärem Amin</b>	
Triethanolamin, (2,2',2''-Nitrilotriethanol)	
1-(3-Hydroxypropyl)imidazol	
Tris(hydroxymethyl)amin	
3-Dimethylamino-1-propanol	
3-Diethylamino-1-propanol	
2-Dimethylamino-1-ethanol	
4-Diethylamino-1-butanol	

**A6) Herstellung der Additive:**

a) Herstellung der Polyethersubstituierten quaternisierbaren Zwischenstufen (Ia-1 und Ib-1)

5 a1) Ausgehend von Aminoalkoholen der Formel II:

**[0071]** Die Aminoalkohole der allgemeinen Formel II können in prinzipiell bekannter Art und Weise alkoxyliert werden, wobei alkoxylierte Amine der allgemeinen Formel Ia-1 erhalten werden.

10 **[0072]** Die Durchführung von Alkoxylierungen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Es ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, dass man durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl des Katalysators, die Molekulargewichtsverteilung der Alkoxylyate beeinflussen kann.

**[0073]** Zur Alkoxylierung werden C<sub>2</sub>- C<sub>16</sub>-Alkylenoxide eingesetzt, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, oder Butylenoxid. Bevorzugt sind jeweils die 1,2-Alkylenoxide.

15 **[0074]** Bei der Alkoxylierung kann es sich um eine basenkatalysierte Alkoxylierung handeln. Dazu können die Aminoalkohole (II) in einem Druckreaktor mit Alkalimetallhydroxiden, bevorzugt Kaliumhydroxid oder mit Alkalialkoholaten wie beispielsweise Natriummethylat versetzt werden. Durch verminderten Druck (bspw. <100 mbar) und/oder Erhöhung der Temperatur (30 bis 150°C) kann noch in der Mischung vorhandenes Wasser abgezogen werden. Der Alkohol liegt danach als das entsprechende Alkoholat vor. Anschließend wird mit Inertgas (z.B. Stickstoff) inertisiert und das(die) Alkylenoxid(e) bei Temperaturen von 60 bis 180°C bis zu einem Druck von max. 10 bar schrittweise zugegeben. Am Ende der Reaktion kann der Katalysator durch Zugabe von Säure (z.B. Essigsäure oder Phosphorsäure) neutralisiert und kann bei Bedarf abfiltriert werden. Der basische Katalysator kann aber auch durch Zugabe handelsüblicher Mg-Silikate neutralisiert werden, welche anschließend abfiltriert werden. Optional kann die Alkoxylierung auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Dies kann z.B. Toluol, Xylol, Dimethylformamid oder Ethylencarbonat sein.

20 **[0075]** Die Alkoxylierung der Aminoalkohole kann aber auch mittels anderer Methoden vorgenommen werden, beispielsweise durch säurekatalysierte Alkoxylierung. Weiterhin können beispielsweise Doppelhydroxidtone wie in DE 43 25 237 A1 beschrieben eingesetzt werden, oder es können Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) verwendet werden. Geeignete DMC-Katalysatoren sind beispielsweise in der DE 102 43 361 A1, insbesondere den Abschnitten [0029] bis [0041] sowie der darin zitierten Literatur offenbart. Beispielsweise können Katalysatoren vom Zn-Co-Typ eingesetzt werden. Zur Durchführung der Reaktion kann der Aminoalkohol mit dem Katalysator versetzt, die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Es werden üblicherweise nicht mehr als 1000 ppm Katalysator bezüglich der Mischung eingesetzt, und der Katalysator kann aufgrund dieser geringen Menge im Produkt verbleiben. Die Katalysatormenge kann in der Regel geringer sein als 1000 ppm, beispielsweise 250 ppm und weniger.

25 **[0076]** Die Alkoxylierung kann alternativ auch durch Reaktion der Verbindungen (IV) und (V) mit cyclischen Carbonaten wie beispielsweise Ethylencarbonat vorgenommen werden.

a2) Ausgehend von Alkanolen der Formel V:

30 **[0077]** Wie unter dem vorherigen Abschnitt a1) für Aminoalkohole (II) beschrieben können analog auch Alkanole R<sub>6</sub>OH in prinzipiell bekannter Weise zu Polyethern (Ib-1) alkoxyliert werden. Die so erhaltenen Polyether können anschließend durch reduktive Aminierung mit Ammoniak, primären Aminen oder sekundären Aminen (VII) nach üblichen Methoden in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren unter Verwendung hierfür üblicher Hydrier- bzw. Aminierungskatalysatoren wie beispielsweise solchen, die katalytisch aktive Bestandteile auf Basis der Elemente Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, Os, Ir, Cr, Mo., W oder Kombinationen dieser Elemente untereinander enthalten, in üblichen Mengen zu den entsprechenden Polyetheraminen (Ib-2) umgesetzt werden. Die Umsetzung kann ohne Lösungsmittel oder bei hohen Polyetherviskositäten in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise in Gegenwart verzweigter Aliphaten wie beispielsweise Isododekan durchgeführt werden. Die Aminkomponente (VII) wird dabei im Allgemeinen im Überschuss, z.B. im 2- bis 100-fachen Überschuss, vorzugsweise 10- bis 80-fachem Überschuss, eingesetzt. Die Reaktion wird bei Drücken von 10 bis 600 bar durchgeführt über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 Stunden. Nach dem Abkühlen trennt man den Katalysator durch Filtrieren ab, verdampft überschüssige Aminkomponente (VII) und destilliert das Reaktionswasser azeotrop oder unter einem leichten Stickstoffstrom ab.

35 **[0078]** Sollte das resultierende Polyetheramin (Ib-2) primäre oder sekundäre Aminfunktionalitäten aufweisen (R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> gleich H), kann dieses nachfolgend in ein Polyetheramin mit tertiärer Aminfunktion überführt werden (R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ungleich H). Die Alkylierung kann in prinzipiell bekannter Weise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln erfolgen. Geeignet sind prinzipiell alle Alkylierungsmittel wie beispielsweise Alkylhalogenide, Alkylarylhalogenide, Dialkylsulfate, Alkylenoxide ggf. in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Carbonsäureester, wie insbesondere Dialkylcarboxylate; Alkanoate; cyclische nichtaromatische oder aromatische Carbonsäureester; Dialkylcarbonate; und Mischungen davon. Die Umsetzungen zum tertiären Polyetheramin können auch durch reduktive Aminierung durch Um-

setzung mit einer Carbonylverbindung wie beispielsweise Formaldehyd in Gegenwart eines Reduktionsmittels stattfinden. Geeignete Reduktionsmittels sind Ameisensäure oder Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten heterogenen oder homogenen Hydrierkatalysators. Die Reaktionen können ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise H<sub>2</sub>O, Alkanole wie Methanol oder Ethanol, oder 2-Ethylhexanol, aromatische Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Lösungsmittelgemischen der Solvesso-Serie, oder aliphatische Lösungsmittel, insbesondere Gemische verzweigter aliphatischer Lösungsmittel. Die Reaktionen werden bei Temperaturen von 10°C bis 300°C bei Drücken von 1 bis 600 bar über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 h durchgeführt. Das Reduktionsmittel wird dabei mindestens stöchiometrisch, vorzugsweise im Überschuss eingesetzt, insbesondere im 2- bis 10-fachen Überschuss.

**[0079]** Das so gebildete Reaktionsprodukt (Polyetheramin Ib-1 oder Ib-2) kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel entfernt werden. Gewöhnlich ist dies aber nicht zwingend notwendig, so dass das Reaktionsprodukt ohne weitere Aufreinigung in den nächsten Syntheseschritt, der Quaternisierung, überführt werden kann.

#### b) Quaternisierung

##### b1) mit Epoxid/Säure

**[0080]** Zur Durchführung der Quaternisierung versetzt man das Reaktionsprodukt oder Reaktionsgemisch aus obiger Stufe a) mit wenigstens einer Epoxidverbindung obiger Formel (IVa), insbesondere in den erforderlichen stöchiometrischen Mengen, um die gewünschte Quaternisierung zu erreichen. Die Säure wird vorzugsweise ebenfalls in stöchiometrischen Mengen zugesetzt Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 2,0 Äquivalente, oder 0,5 bis 1,25 Äquivalente, an Quaternisierungsmittel einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd äquimolare Anteile des Epoxids eingesetzt, um eine tertiäre Amingruppe zu quaternisieren. Entsprechend höhere Einsatzmengen sind erforderlich, um eine sekundäre oder primäre Amingruppe zu quaternisieren. Geeignete Säuren sind insbesondere Carbonsäuren wie beispielsweise Essigsäure.

**[0081]** Man arbeitet hierbei typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 160°C, insbesondere von 20 bis 150 oder 40 bis 140 °C. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 10 Minuten bis zu etwa 24 Stunden liegen. Der Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 20 bar, wie z.B. 1 bis 10 bar Druck erfolgen. Der Druck wird dabei in der Regel durch den Dampfdruck des eingesetzten Alkylenoxides bei der jeweiligen Reaktionstemperatur bestimmt. Insbesondere ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig.

**[0082]** Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Epoxidierung vorgelegt werden, oder es ist noch eine ausreichender Anteil an Lösungsmittel aus Reaktionsschritt a) vorhanden. Typischen Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol. Desweiteren sind Alkanole als Lösungsmittel oder als Co-Lösungsmittel im Gemisch mit den vorgenannten Lösungsmitteln geeignet, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol.

##### b2) Mit Verbindungen der Formel IV

**[0083]** Zur Durchführung der Quaternisierung versetzt man das Reaktionsprodukt oder Reaktionsgemisch aus obiger Stufe a) mit wenigstens einem Alkylierungsmittel der Formel (IV), insbesondere in den erforderlichen stöchiometrischen Mengen, um die gewünschte Quaternisierung zu erreichen. Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 5,0 Äquivalente, oder 0,5 bis 2,0 Äquivalente, an Quaternisierungsmittel einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd äquimolare Anteile des Alkylierungsmittels eingesetzt, um eine tertiäre Amingruppe zu quaternisieren. Entsprechend höhere Einsatzmengen sind erforderlich, um eine sekundäre oder primäre Amingruppe zu quaternisieren. Besonders geeignete Quaternierungsmittel sind Methylsalicylat, Oxalsäuredimethylester, Phthalsäuredimethylester und Dimethylcarbonat.

**[0084]** Die Umsetzung kann gegebenenfalls durch Zugabe katalytischer oder stöchiometrischer Mengen einer Säure beschleunigt werden. Geeignete Säure sind beispielsweise Protonendonoren, wie aliphatische oder aromatische Carbonsäuren bzw. Fettsäuren. Weiterhin sind Lewis-Säuren, wie beispielsweise Bortrifluorid, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> oder FeCl<sub>3</sub>, geeignet. Die Säure kann in Mengen von 0,01 bis 50 Gew-% eingesetzt werden, beispielsweise im Bereich 0,1 bis 10 Gew-%.

**[0085]** Man arbeitet hierbei typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 160°C, insbesondere von 20 bis 150 oder 40 bis 140 °C. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 10 Minuten bis zu etwa 24 Stunden liegen. Die Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 20 bar, wie z.B. 0,5 bis 10 bar Druck, erfolgen. Insbesondere kann die Umsetzung bei Normaldruck erfolgen. Insbesondere ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig.

[0086] Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Quaternierung vorgelegt werden, oder es ist noch eine ausreichender Anteil an Lösungsmittel aus Reaktionsschritt a) vorhanden. Typische Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol. Desweiteren sind Alkanole als Lösungsmittel oder als Co-Lösungsmittel im Gemisch mit den vorgenannten Lösungsmitteln geeignet, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol.

c) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

[0087] Das so gebildete Reaktionsendprodukt kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel kann entfernt werden. Gewöhnlich ist dies aber nicht zwingend notwendig, so dass das Reaktionsprodukt ohne weitere Aufreinigung als Additiv, gegebenenfalls nach Abmischung mit weiteren Additivkomponenten (s. unten) einsetzbar ist. Gegebenenfalls kann die eingesetzte Säure durch Filtration, Neutralisation oder Extraktion aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden. Gegebenenfalls kann ein Überschuss an Alkylierungsmittel destillativ oder durch Filtration entfernt werden.

## B) Weitere Additivkomponenten

[0088] Der mit dem quaternisierten Additiv erfindungsgemäß zu additivierende Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieseldieselkraftstoff.

[0089] Der Kraftstoff kann weitere übliche Additive zur Wirksamkeitsverbesserung und/oder Verschleißunterdrückung enthalten.

[0090] Im Falle von Dieseldieselkraftstoffen sind dies in erster Linie übliche Detergens-Additive, Trägeröle, Kaltfließverbesserer, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver), Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0091] Im Falle von Ottokraftstoffen sind dies vor allem Schmierfähigkeitsverbesserer (Friction Modifier), Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0092] Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:

### B1) Detergens-Additive

[0093] Vorzugsweise handelt es sich bei den üblichen Detergens-Additiven um amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung besitzen, die ausgewählt ist unter:

(Da) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Db) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

(Dc) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Dd) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(De) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(Df) Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(Dg) Carbonsäureestergruppen;

(Dh) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder

(Di) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen.

**[0094]** Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergens-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis 20.000, vorzugsweise von 113 bis 10.000, besonders bevorzugt von 300 bis 5.000, stärker bevorzugt von 300 bis 3.000, noch stärker bevorzugt von 500 bis 2.500 und insbesondere von 700 bis 2.500, vor allem von 800 bis 1500. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen kommen insbesondere Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise jeweils 300 bis 5.000, besonders bevorzugt 300 bis 3.000, stärker bevorzugt 500 bis 2.500 noch stärker bevorzugt 700 bis 2.500 und insbesondere 800 bis 1.500 in Betracht.

**[0095]** Als Beispiele für obige Gruppen von Detergens-Additiven seien die folgenden genannt:

Mono- oder Polyaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit  $M_n = 300$  bis 5000, besonders bevorzugt 500 bis 2500 und insbesondere 700 bis 2500. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, das bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z. B. Ammoniak, Monoamine oder die oben genannten Polyamine, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

**[0096]** Weitere besondere Monoaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A 97/03946 beschrieben sind.

**[0097]** Weitere besondere Monoaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

**[0098]** Nitrogruppen (Db), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 5$  bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A96/03367 und in der WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B.  $\alpha,\beta$ -Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B.  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -hydroxypolyisobuten) dar.

**[0099]** Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (Dc) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit  $M_n = 300$  bis 5000 mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in der EP-A 476 485 beschrieben sind.

**[0100]** Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (Dd) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von  $C_2$ - bis  $C_{40}$ -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20.000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)-butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

**[0101]** Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (De) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

**[0102]** Polyoxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von  $C_2$ - bis  $C_{60}$ -Alkanolen,  $C_6$ -bis  $C_{30}$ -Alkandiolen, Mono- oder Di- $C_2$ - bis  $C_{30}$ -alkylaminen,  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkylcyclohexanolen oder  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägerereigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isononylphenolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entspre-

chenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

**[0103]** Carbonsäureestergruppen (Dg) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm<sup>2</sup>/s bei 100 °C, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

**[0104]** Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder insbesondere Imidogruppen (Dh) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit  $M_n =$  vorzugsweise 300 bis 5000, besonders bevorzugt 300 bis 3000, stärker bevorzugt 500 bis 2500, noch stärker bevorzugt 700 bis 2500 und insbesondere 800 bis 1500, mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg in einer En-Reaktion oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Beim Vorliegen von Imidogruppierungen D(h) wird das weitere Detergens-Additiv im Sinne der vorliegenden Erfindung und weiteren Offenbarung jedoch nur bis maximal 100 % der Gewichtsmenge an Verbindungen mit Betainstruktur eingesetzt. Derartige Kraftstoffadditive sind allgemein bekannt und beispielsweise in den Dokumenten (1) und (2) beschrieben. Bevorzugt handelt es sich um die Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminen und besonders bevorzugt um die Umsetzungsprodukte von Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminen. Von besonderem Interesse sind hierbei Umsetzungsprodukte mit aliphatischen Polyaminen (Polyalkylenimine) wie insbesondere Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin, welche eine Imidstruktur aufweisen.

**[0105]** Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (Di) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die Polyisobutenyl-substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit  $M_n =$  300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

**[0106]** Dem Kraftstoff können ein oder mehrere der genannten Detergens-Additive in solch einer Menge zugegeben werden, dass die Dosierate an diesen Detergens-Additiven vorzugsweise 25 bis 2500 Gew.-ppm, insbesondere 75 bis 1500 Gew.-ppm, vor allem 150 bis 1000 Gew.-ppm, beträgt.

## B2) Trägeröle

**[0107]** Mitverwendete Trägeröle können mineralischer oder synthetischer Natur sein. Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 bis 2000, aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkane. 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, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

**[0108]** Beispiele für geeignete synthetische Trägeröle sind Polyolefine (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)ester, (Poly)alkoxylate, Polyether, aliphatische Polyetheramine, alkylphenolgestartete Polyether, alkylphenolgestartete Polyetheramine und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

**[0109]** Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit  $M_n =$  400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

**[0110]** Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl-cyclohexanolen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und der US-A

4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

5 **[0111]** Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbon-  
säuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als  
Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole  
bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatomen. Typische Ver-  
treter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols,  
10 Isodecanols und des Iso-tridecanols, z. B. Di-(n- oder Isotridecyl)phthalat.

**[0112]** Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise in der DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09  
074, EP-A 452 328 und der EP-A 548 617 beschrieben.

15 **[0113]** Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35,  
vorzugsweise etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 30 C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenoxideinheiten,  
z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtli-  
mitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte  
Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylrest  
steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete  
Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohole  
20 len mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol,  
2-Ethylhexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentade-  
canol, Hexadecanol, Octadecanol und deren Konstitutions- und Stellungsisomere. Die Alkohole können sowohl in Form  
der reinen Isomere als auch in Form technischer Gemische eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Alkohol ist  
Tridecanol. Beispiele für C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylenoxid, Butylenoxid, wie 1,2-Buty-  
25 lenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders bevorzugt  
sind hierunter C<sub>3</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid,  
2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

**[0114]** Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913  
beschrieben sind.

30 **[0115]** Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether  
besonders bevorzugt sind.

**[0116]** Das Trägeröl bzw. das Gemisch verschiedener Trägeröle wird dem Kraftstoff in einer Menge von vorzugsweise  
1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 100 Gew.-ppm  
zugemischt.

35 B3) Kaltfließverbesserer

**[0117]** Geeignete Kaltfließverbesserer sind im Prinzip alle organischen Verbindungen, welche in der Lage sind, das  
Fließverhalten von Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldieselkraftstoffen in der Kälte zu verbessern. Zweckmäßigerweise  
40 müssen sie eine ausreichende Öllöslichkeit aufweisen. Insbesondere kommen hierfür die üblicherweise bei Mitteldes-  
tillaten aus fossilem Ursprung, also bei üblichen mineralischen Dieseldieselkraftstoffen, eingesetzten Kaltfließverbesserer  
("middle distillate flow improvers", "MDFI") in Betracht. Jedoch können auch organische Verbindungen verwendet wer-  
den, die beim Einsatz in üblichen Dieseldieselkraftstoffen zum Teil oder überwiegend die Eigenschaften eines Wax Anti-  
Settling Additivs ("WASA") aufweisen. Auch können sie zum Teil oder überwiegend als Nukleatoren wirken. Es können  
45 aber auch Mischungen aus als MDFI wirksamen und/oder als WASA wirksamen und/oder als Nukleatoren wirksamen  
organischen Verbindungen eingesetzt werden.

**[0118]** Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

- (K1) Copolymeren eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>-Olefins mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
- 50 (K2) Kammpolymeren;
- (K3) Polyoxyalkylenen;
- (K4) polaren Stickstoffverbindungen;
- (K5) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten; und
- (K6) Poly(meth)acrylsäureestern.

55 **[0119]** Es können sowohl Mischungen verschiedener Vertreter aus einer der jeweiligen Klassen (K1) bis (K6) als auch  
Mischungen von Vertretern aus verschiedenen Klassen (K1) bis (K6) eingesetzt werden.

**[0120]** Geeignete C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>-Olefin-Monomere für die Copolymeren der Klasse (K1) sind beispielsweise solche mit

2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal ( $\alpha$ -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch  $\alpha$ -Olefine, besonders bevorzugt  $\alpha$ -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und vor allem Ethylen.

**[0121]** Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

**[0122]** Werden weitere Olefine mit einpolymerisiert, sind dies vorzugsweise höhermolekulare als das oben genannte  $C_2$ - bis  $C_{40}$ -Olefin-Basismonomere. Setzt man beispielsweise als Olefin-Basismonomer Ethylen oder Propen ein, eignen sich als weitere Olefine insbesondere  $C_{10}$ - bis  $C_{40}$ - $\alpha$ -Olefine. Weitere Olefine werden in den meisten Fällen nur dann mit einpolymerisiert, wenn auch Monomere mit Carbonsäureester-Funktionen eingesetzt werden.

**[0123]** Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkanolen, insbesondere  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkanolen, vor allem mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol sowie Strukturisomeren hiervon.

**[0124]** Geeignete Carbonsäurealkenylester sind beispielsweise  $C_2$ - bis  $C_{14}$ -Alkenylester, z.B. die Vinyl- und Propenylester, von Carbonsäuren mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der  $\alpha$ -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

**[0125]** Beispiele für geeignete Carbonsäurealkenylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentensäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononensäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenyl-ester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Carbonsäurealkenylester ist Vinylacetat; typische hieraus resultierende Copolymere der Gruppe (K1) sind die mit am häufigsten eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymere ("EVA"). Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

**[0126]** Als Copolymere der Klasse (K1) sind auch solche geeignet, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Carbonsäurealkenylester einpolymerisiert enthalten, wobei diese sich in der Alkenylfunktion und/oder in der Carbonsäuregruppe unterscheiden. Ebenfalls geeignet sind Copolymere, die neben dem/den Carbonsäurealkenylester(n) wenigstens ein Olefin und/oder wenigstens ein (Meth)Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten.

**[0127]** Auch Terpolymere aus einem  $C_2$ - bis  $C_{40}$ - $\alpha$ -Olefin, einem  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylester einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und einem  $C_2$ - bis  $C_{14}$ -Alkenylester einer gesättigten Monocarbonsäure mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen sind als Copolymere der Klasse (K1) geeignet. Derartige Terpolymere sind in der WO 2005/054314 beschrieben. Ein typisches derartiges Terpolymer ist aus Ethylen, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Vinylacetat aufgebaut.

**[0128]** Das wenigstens eine oder die weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren sind in den Copolymeren der Klasse (K1) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 45 Gew.-% und vor allem von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert. Der gewichtsmäßige Hauptanteil der Monomereinheiten in den Copolymeren der Klasse (K1) stammt somit in der Regel aus den  $C_2$ - bis  $C_{40}$ -Basis-Olefinen.

**[0129]** Die Copolymere der Klasse (K1) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10.000 und insbesondere von 1000 bis 8000 auf.

**[0130]** Typische Kammpolymere der Komponente (K2) sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem  $\alpha$ -Olefin oder einem ungesättigten Ester wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung der Anhydrid- bzw. Säurefunktion mit einem Alkohol mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen erhältlich. Weitere geeignete Kammpolymere sind Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen und veresterten Comonomeren, beispielsweise veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid oder veresterte Copolymere von Styrol und Fumarsäure. Geeignete Kammpolymere können auch Polyfumarate oder Polymaleinate sein. Außerdem sind Homo- und Copolymere von Vinylethern geeignete Kammpolymere. Als Komponente der Klasse (K2) geeignete Kammpolymere sind beispielsweise auch solche, die in der WO 2004/035715 und in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974)" beschrieben sind. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet.

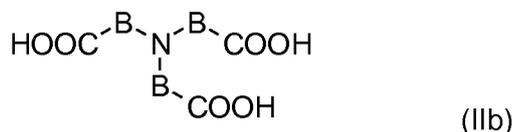
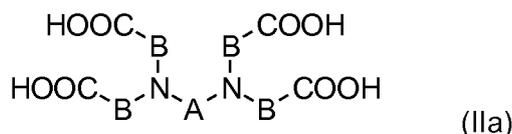
**[0131]** Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Polyoxyalkylenester, Polyoxyalkylenether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 5000. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 061 895 sowie in der US 4 491 455 beschrieben. Besondere Polyoxyalkylenverbindungen basieren auf Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Weiterhin sind Polyoxyalkylenmono- und -diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Koh-

lenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure geeignet.

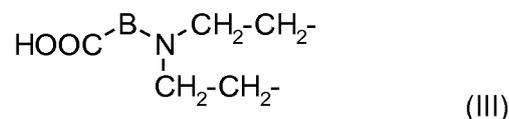
**[0132]** Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel  $>NR^7$ , worin  $R^7$  für einen  $C_8$ - bis  $C_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest steht. Die Stickstoffsubstituenten können auch quaternisiert, das heißt in kationischer Form, vorliegen. Beispiele für solche Stickstoffverbindungen sind Ammoniumsalze und/oder Amide, die durch die Umsetzung wenigstens eines mit wenigstens einem Kohlenwasserstoffrest substituierten Amins mit einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carboxylgruppen bzw. mit einem geeignetem Derivat davon erhältlich sind. Vorzugsweise enthalten die Amine wenigstens einen linearen  $C_8$ - bis  $C_{40}$ -Alkylrest. Zur Herstellung der genannten polaren Stickstoffverbindungen geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin und die höheren linearen Homologen, hierzu geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin und Methylbehenylamin. Geeignet sind hierzu auch Amingemische, insbesondere großtechnisch zugängliche Amingemische wie Fettamine oder hydrierte Tallamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, im Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden. Für die Umsetzung geeignete Säuren sind beispielsweise Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Bernsteinsäuren.

**[0133]** Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly( $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Carbonsäuren) mit primären oder sekundären Aminen. Die diesem Umsetzungsprodukt zugrundeliegenden mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly( $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Carbonsäuren) enthalten vorzugsweise wenigstens 3 Carboxylgruppen, insbesondere 3 bis 12, vor allem 3 bis 5 Carboxylgruppen. Die Carbonsäure-Einheiten in den Polycarbonsäuren weisen vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf, insbesondere sind es Essigsäure-Einheiten. Die Carbonsäure-Einheiten sind in geeigneter Weise zu den Polycarbonsäuren verknüpft, meist über ein oder mehrere Kohlenstoff- und/oder Stickstoffatome. Vorzugsweise sind sie an tertiäre Stickstoffatome angebunden, die im Falle mehrerer Stickstoffatome über Kohlenwasserstoffketten verbunden sind.

**[0134]** Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly( $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Carbonsäuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb



in denen die Variable A eine geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - bis  $C_6$ -Alkylengruppe oder die Gruppierung der Formel III



darstellt und die Variable B eine  $C_1$ - bis  $C_{19}$ -Alkylengruppe bezeichnet. Die Verbindungen der allgemeinen Formel IIa und IIb weisen insbesondere die Eigenschaften eines WASA auf.

**[0135]** Weiterhin ist das bevorzugte öllösliche Umsetzungsprodukt der Komponente (K4), insbesondere das der allgemeinen Formel IIa oder IIb, ein Amid, ein Amidammoniumsalz oder ein Ammoniumsalz, in dem keine, eine oder mehrere Carbonsäuregruppen in Amidgruppen übergeführt sind.

**[0136]** Geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - bis  $C_6$ -Alkylengruppen der Variablen A sind beispielsweise 1,1-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,5-Pentylen, 2-Methyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,6-Hexylen (Hexamethylen) und insbesondere 1,2-Ethylen. Vorzugsweise umfasst die Variable A 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatome.

**[0137]**  $C_1$ - bis  $C_{19}$ -Alkylengruppen der Variablen B sind vor beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, Tetradecamethylen, Hexadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und insbesondere Methylen. Vorzugsweise umfasst die Variable B 1 bis 10, insbesondere

1 bis 4 Kohlenstoffatome.

**[0138]** Die primären und sekundären Amine als Umsetzungspartner für die Polycarbonsäuren zur Bildung der Komponente (K4) sind üblicherweise Monoamine, insbesondere aliphatische Monoamine. Diese primären und sekundären Amine können aus einer Vielzahl von Aminen ausgewählt sein, die - gegebenenfalls miteinander verbundene - Kohlenwasserstoffreste tragen.

**[0139]** Meist sind diese den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (K4) zugrundeliegenden Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel  $\text{HN}(\text{R}^8)_2$  auf, in der die beiden Variablen  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_{10}$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylreste, insbesondere  $\text{C}_{14}$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkylreste bedeuten. Diese länger-kettigen Alkylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer länger-kettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäure bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste  $\text{R}^8$  gleich.

**[0140]** Die genannten sekundären Amine können mittels Amidstrukturen oder in Form der Ammoniumsalze an die Polycarbonsäuren gebunden sein, auch kann nur ein Teil als Amidstrukturen und ein anderer Teil als Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen nur wenige oder keine freien Säuregruppen vor. Vorzugsweise liegen die öllöslichen Umsetzungsprodukte der Komponente (K4) vollständig in Form der Amidstrukturen vor.

**[0141]** Typische Beispiele für derartige Komponenten (K4) sind Umsetzungsprodukte der Nitrilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure mit jeweils 0,5 bis 1,5 Mol pro Carboxylgruppe, insbesondere 0,8 bis 1,2 Mol pro Carboxylgruppe, Dioleylamin, Dipalmitinamin, Dikokosfettamin, Distearylamin, Dibehenylamin oder insbesondere Ditalgfettamin. Eine besonders bevorzugte Komponente (K4) ist das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol hydriertem Ditalgfettamin.

**[0142]** Als weitere typische Beispiele für die Komponente (K4) seien die N,N-Dialkylammoniumsalze von 2-N',N'-Dialkylamidobenzoaten, beispielsweise das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol Ditalgfettamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann, und das Reaktionsprodukt von 1 Mol eines Alkenylspirobis-lactons mit 2 Mol eines Dialkylamins, beispielsweise Ditalgfettamin und/oder Talgfettamin, wobei die beiden letzteren hydriert oder nicht hydriert sein können, genannt.

**[0143]** Weitere typische Strukturtypen für die Komponente der Klasse (K4) sind cyclische Verbindungen mit tertiären Aminogruppen oder Kondensate langkettiger primärer oder sekundärer Amine mit carbonsäurehaltigen Polymeren, wie sie in der WO 93/18115 beschrieben sind.

**[0144]** Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K5) geeignete Sulfo-carbonsäuren, Sulfonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise die öllöslichen Carbonsäureamide und Carbonsäureester von ortho-Sulfobenzoesäure, in denen die Sulfonsäurefunktion als Sulfonat mit alky-substituierten Ammoniumkationen vorliegt, wie sie in der EP-A 261 957 beschrieben werden.

**[0145]** Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K6) geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth)Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50.000 bis 500.000. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten  $\text{C}_{14}$ - und  $\text{C}_{15}$ -Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

**[0146]** Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieselmotorkraftstoff wird der Kaltfließverbesserer bzw. das Gemisch verschiedener Kaltfließverbesserer in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm, zugegeben.

#### B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

**[0147]** Geeignete Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver bzw. Friction Modifier) basieren üblicherweise auf Fettsäuren oder Fettsäureestern. Typische Beispiele sind Tallölfettsäure, wie beispielsweise in der WO 98/004656 beschrieben, und Glycerinmonooleat. Auch die in der US 6 743 266 B2 beschriebenen Reaktionsprodukte aus natürlichen oder synthetischen Ölen, beispielsweise Triglyceriden, und Alkanolaminen sind als solche Schmierfähigkeitsverbesserer geeignet.

#### B5) Korrosionsinhibitoren

**[0148]** Geeignete Korrosionsinhibitoren sind z.B. Bernsteinsäureester, vor allem mit Polyolen, Fettsäurederivate, z.B. Ölsäureester, oligomerisierte Fettsäuren, substituierte Ethanolamine und Produkte, die unter dem Handelsnamen RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Deutschland) oder HiTEC 536 (Ethyl Corporation) vertrieben werden.

B6) Demulgatoren

5 [0149] Geeignete Demulgatoren sind z.B. die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkyl-substituierten Phenol- und Naphthalinsulfonaten und die Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, außerdem neutrale Verbindungen wie Alkoholalkoxylate, z.B. Alkoholethoxylate, Phenolalkoxylate, z.B. tert-Butylphenoethoxylat oder tert-Pentylphenoethoxylat, Fettsäuren, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.

10 B7) Dehazer

[0150] Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolite).

15 B8) Antischaummittel

[0151] Geeignete Antischaummittel sind z.B. Polyether-modifizierte Polysiloxane, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) und RHODOSIL (Rhone Poulenc).

20 B9) Cetanzahlverbesserer

[0152] Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

25 B10) Antioxidantien

[0153] Geeignete Antioxidantien sind z.B. substituierte Phenole, wie 2,6-Di-tert.-butylphenol und 6-Di-tert.-butyl-3-methylphenol sowie Phenylendiamine wie N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin.

30 B11) Metalldeaktivatoren

[0154] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propandiamin.

35 B12) Lösungsmittel

40 [0155] Geeignete sind z.B. unpolare organische Lösungsmittel wie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylole, "white spirit" und Produkte, die unter dem Handelsnamen SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) und EXXSOL (ExxonMobil) vertrieben werden, sowie polare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie 2-Ethylhexanol, Decanol und Isotridecanol. Derartige Lösungsmittel gelangen meist zusammen mit den vorgenannten Additiven und Co-Additiven, die sie zur besseren Handhabung lösen oder verdünnen sollen, in den Dieselmotoren.

**C) Kraftstoffe**

45 [0156] Das erfindungsgemäß zu verwendende Additiv eignet sich in hervorragender Weise als Kraftstoffzusatz und kann im Prinzip in jeglichen Kraftstoffen eingesetzt werden. Es bewirkt eine ganze Reihe von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Kraftstoffen.

50 [0157] Gegenstand der vorliegenden Offenbarung sind daher auch Kraftstoffe, insbesondere Mitteldestillat-Kraftstoffe, mit einem als Zusatzstoff zur Erzielung von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren, beispielsweise von Dieselmotoren, insbesondere von direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, wirksamen Gehalt an dem erfindungsgemäß zu verwendenden quaternisierten Additiv. Dieser wirksame Gehalt (Dosierate) liegt in der Regel bei 10 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise bei 20 bis 1500 Gew.-ppm, insbesondere bei 25 bis 1000 Gew.-ppm, vor allem bei 30 bis 750 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Kraftstoff.

55 [0158] Bei Mitteldestillat-Kraftstoffen wie Dieselmotoren oder Heizölen handelt es sich vorzugsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch so genannte "Ultra Low Sulfur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%.

Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen mineralischen Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldieselkraftstoffen sind auch solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ["gas to liquid" (GTL)-Kraftstoffe] oder durch Biomasse-Verflüssigung ["biomass to liquid" (BTL)-Kraftstoffe] erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Mitteldestillat-Kraftstoffe bzw. Dieseldieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0159] Die Qualitäten der Heizöle und Dieseldieselkraftstoffe sind beispielsweise in DIN 51603 und EN 590 näher festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A12, S. 617 ff.).

[0160] Das erfindungsgemäß zu verwendende quaternisierte Additiv kann neben seiner Verwendung in den oben genannten Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, auch in Mischungen aus solchen Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen (Biodiesel) eingesetzt werden. Derartige Mischungen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung und weiteren Offenbarung auch von dem Begriff "Mitteldestillat-Kraftstoff" umfasst. Sie sind handelsüblich und enthalten meist die Biobrennstofföle in untergeordneten Mengen, typischerweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mitteldestillat fossilen, pflanzlichem oder tierischen Ursprungs und Biobrennstofföl.

[0161] Biobrennstofföle basieren in der Regel auf Fettsäureestern, vorzugsweise im wesentlichen auf Alkylester von Fettsäuren, die sich von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten ableiten. Unter Alkylestern werden üblicherweise Niedrigalkylester, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester, verstanden, die durch Umesterung der in pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten vorkommenden Glyceride, insbesondere Triglyceride, mittels Niedrigalkoholen, beispielsweise Ethanol oder vor allem Methanol ("FAME"), erhältlich sind. Typische Niedrigalkylester auf Basis von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, die als Biobrennstofföl oder Komponenten hierfür Verwendung finden, sind beispielsweise Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

[0162] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldieselkraftstoffen um solche mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel.

[0163] 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 die vorliegende Erfindung.

[0164] Das erfindungsgemäß zu verwendende quaternisierte Additiv eignet sich insbesondere als Kraftstoffzusatz in Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere in Dieseldieselkraftstoffen, zur Überwindung der eingangs geschilderten Probleme bei direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem bei solchen mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

[0165] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Insbesondere die im Folgenden genannten Testmethoden sind Teil der allgemeinen Offenbarung der Anmeldung und nicht auf die konkreten Ausführungsbeispiele beschränkt.

## Experimenteller Teil:

### A. Allgemeine Testmethoden

#### 1. XUD9 Test - Bestimmung der Flow Restriction

[0166] Die Durchführung erfolgt nach den Standardbestimmungen gemäß CEC F-23-1-01.

#### 2. DW10 Test - Bestimmung des Leistungsverlusts durch Injektorablagerungen im Common Rail Dieselmotor

##### 2.1. DW10- KC - Keep Clean Test

[0167] Der Keep Clean Test lehnt sich an die CEC Test Prozedur F-098-08 Issue 5 an. Dabei kommen der gleiche Testaufbau und Motorentyp (PEUGEOT DW10) wie in der CEC Prozedur zum Einsatz.

### Änderung und Besonderheiten:

[0168] Bei den Versuchen kamen gereinigte Injektoren zum Einsatz. Die Reinigungsdauer im Ultraschallbad in 60°C Wasser + 10% Superdecontamine (Intersciences, Brüssel) betrug 4h.

**Testlaufzeiten:**

[0169] Der Testzeitraum betrug 12h ohne Abstellphasen. Der in Figur 2 dargestellte einstündige Testzyklus aus der CEC F-098-08 wurde dabei 12-mal durchfahren.

**Leistungsbestimmung:**

[0170] Die Anfangsleistung  $P_{0,KC}$  [kW] wird aus dem gemessenen Drehmoment bei 4000/min Vollast direkt nach Teststart und Warmlauf des Motors berechnet. Die Vorgehensweise ist in der Issue 5 der Testprozedur (CEC F-98-08) beschrieben. Dabei wird der gleiche Testaufbau und der Motortyp PEUGEOT DW10 verwendet.

[0171] Die Endleistung ( $P_{end,KC}$ ) wird im 12. Zyklus in Stufe 12, (siehe Tabelle, Figur 2) bestimmt. Auch hier ist der Betriebspunkt 4000/min Vollast.  $P_{end,KC}$  [kW] errechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment.

[0172] Der Leistungsverlust im KC Test wird wie folgt berechnet:

$$\text{Powerloss ,KC [\%]} = \left( 1 - \frac{P_{end, KC}}{P_{0, KC}} \right) * 100$$

**2.2. DW10-Dirty Up - Clean Up-(DU-CU)**

[0173] Der DU-CU Test lehnt sich an die CEC Test Prozedur F-098-08 Issue 5 an. Die Vorgehensweise ist in der Issue 5 der Testprozedur (CEC F-98-08) beschrieben. Dabei wird der gleiche Testaufbau und der Motortyp PEUGEOT DW10 verwendet.

[0174] Der DU - CU Test besteht aus zwei einzelnen Tests, die hintereinander gefahren werden. Der erste Test dient zur Ablagerungsbildung (DU), der zweite zum Entfernen der Ablagerungen (CU). Nach dem DU wird der Leistungsverlust (Powerloss) bestimmt. Nach Ende des DU Laufs wird der Motor für mindestens 8 Stunden nicht betrieben und auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Danach wird mit dem CU Kraftstoff der CU gestartet, ohne die Injektoren auszubauen und zu reinigen. Die Ablagerungen und der powerloss gehen im Idealfall im CU-Testverlauf zurück.

**Änderung und Besonderheiten:**

[0175] Gereinigte Injektoren wurden vor jedem DU Test in den Motor eingebaut. Die Reinigungsdauer im Ultraschallbad bei 60°C ,Wasser + 10% Superdecontamine (Intersciences, Brüssel) betrug 4h.

**Testlaufzeiten:**

[0176] Der Testzeitraum betrug 12h für den DU und 12h für den CU. Der Motor wurde im DU und CU Test ohne Abstellphasen betrieben.

[0177] Der in Figur 2 dargestellte einstündige Testzyklus aus der CEC F-098-08 wurde dabei jeweils 12-mal durchfahren.

**Leistungsbestimmung:**

[0178] Die Anfangsleistung  $P_{0,du}$  [kW] wird aus dem gemessenen Drehmoment bei 4000/min Vollast direkt nach Teststart und Warmlauf des Motors berechnet. Die Vorgehensweise ist ebenfalls in der Issue 5 der Testprozedur beschrieben.

[0179] Die Endleistung ( $P_{end,du}$ ) wird im 12. Zyklus in Stufe 12, (siehe Tabelle oben) bestimmt. Auch hier ist der Betriebspunkt 4000/min Vollast.  $P_{end,du}$  [kW] errechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment.

[0180] Der Leistungsverlust im DU wird wie folgt berechnet

$$\text{Powerloss,du [\%]} = \left( 1 - \frac{P_{end, du}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

**Clean up**

[0181] Die Anfangsleistung  $P_{0,cu}$  [kW] wird aus dem gemessenen Drehmoment bei 4000/min Vollast direkt nach Teststart und Warmlauf des Motors im CU berechnet. Die Vorgehensweise ist ebenfalls in der Issue 5 der Testprozedur

beschrieben.

**[0182]** Die Endleistung ( $P_{end,cu}$ ) wird im 12. Zyklus in Stufe 12, (siehe Tabelle Figur 2) bestimmt. Auch hier ist der Betriebspunkt 4000/min Vollast.  $P_{end,cu}$  [kW] errechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment.

**[0183]** Der Leistungsverlust im CU-Test wird wie folgt berechnet (negative Zahl beim powerloss im cu-Test bedeutet Leistungszuwachs)

$$\text{Powerloss (DU,CU)[\%]} = \left( \frac{P_{end, du} - p_{end, cu}}{P_{0, du}} \right) * 100$$

**[0184]** Als Kraftstoff wurde ein handelsüblicher Dieselmotorkraftstoff der Fa. Haltermann (RF-06-03) eingesetzt. Diesem wurden zur künstlichen Anregung der Bildung von Ablagerungen an den Injektoren 1 Gew.-ppm Zink in Form einer Zink-Didodecanoat-Lösung zugesetzt.

### 3. IDID Test - Bestimmung der Additivwirkung gegen interne Injektorablagerungen

**[0185]** Die Bildung von Ablagerungen im Inneren des Injektors wurde anhand der Abweichungen der Abgastemperaturen der Zylinder am Zylinderausgang beim Kaltstart des DW10-Motors charakterisiert.

**[0186]** Zur Förderung der Bildung von Ablagerungen wurden dem Kraftstoff 1 mg/l Na Salz einer organischen Säure, 20 mg/l Dodecenylnbernsteinsäure und 10 mg/l Wasser zugegeben.

**[0187]** Der Test wird als dirty-up-clean-up Test (DU-CU) durchgeführt.

**[0188]** DU-CU lehnt sich an die an die CEC Test Prozedur F-098-08 Issue 5 an.

Der DU - CU Test besteht aus zwei einzelnen Tests, die hintereinander gefahren werden. Der erste Test dient zur Ablagerungsbildung (DU), der zweite zum Entfernen der Ablagerungen (CU).

**[0189]** Nach dem DU Lauf wird nach einer mindestens achtstündigen Stillstands-Phase ein Kaltstart des Motors mit anschließendem 10-minütigen Leerlauf durchgeführt.

**[0190]** Danach wird mit dem CU Kraftstoff der CU gestartet, ohne die Injektoren auszubauen und zu reinigen. Nach dem CU Lauf über 8h wird nach einer mindestens achtstündigen Stillstands-Phase ein Kaltstart des Motors mit anschließendem 10-minütigen Leerlauf durchgeführt. Die Auswertung erfolgt durch den Vergleich der Temperaturverläufe für die einzelnen Zylinder nach Kaltstart des du und des CU-Laufs.

**[0191]** Der IDID-Test zeigt die interne Ablagerungsbildung im Injektor an. Als Kenngröße dient bei diesem Test die Abgastemperatur der einzelnen Zylinder. Bei einem Injektor System ohne IDID erhöhen sich die Abgastemperaturen der Zylinder gleichmäßig. Bei vorhandenem IDID erhöhen sich die Abgastemperaturen der einzelnen Zylinder nicht gleichmäßig und weichen voneinander ab.

**[0192]** Die Temperatursensoren befinden sich hinter dem Zylinderkopfaustritt im Abgaskrümmen. Signifikante Abweichung der einzelnen Zylindertemperaturen (z.B. > 20°C) zeigen das Vorliegen von internen Injektorablagerungen (IDID) an.

**[0193]** Die Tests (DU und CU) werden mit jeweils 8h Laufzeit durchgeführt. Der Einstündige Testzyklus aus der CEC F-098-08 wird dabei jeweils 8-mal durchfahren. Bei Abweichungen der einzelnen Zylindertemperaturen von größer 45°C zum Mittelwert aller 4 Zylinder wird der Test vorzeitig abgebrochen.

### B. Herstellungs- und Analysenbeispiele:

Verwendete Reaktanden:

**[0194]**

N,N-Dimethylethanolamin	CAS. 108-01-0	Firma BASF
1,2-Propylenoxid	CAS. 75-56-9	Firma BASF
1,2-Butylenoxid	CAS. 106-88-7	Firma BASF
Kalium- <i>tert</i> -butylat	CAS. 865-47-4	Firma Aldrich
Dimethyloxalat	CAS. 553-90-2	Firma Aldrich
Solvent Naphtha Heavy	CAS. 64742-94-5	Firma Exxon Mobil
Styroloxid	CAS. 96-09-3	Firma Aldrich
2-Ethylhexanol	CAS. 104-76-7	Firma BASF
Laurinsäure	CAS. 143-07-7	Firma Aldrich
Isotridecanol N	CAS. 27458-92-0	Firma BASF

## EP 2 773 729 B1

(fortgesetzt)

Essigsäure, rein	CAS. 64-19-7	Firma Aldrich
Ameisensäure, 85% in H <sub>2</sub> O	CAS 64-18-6	Firma Kraft
Formalin, 36,5%	CAS 50-00-0	Firma Aldrich

[0195] Polydispersitäten D wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

### Synthesebeispiel 1: N,N-Dimethylethanolamin\*15 PO (A)

[0196] In einem 2l Autoklaven wird N,N-Dimethylethanolamin (76,7 g) mit Kalium-*tert*-butylat (4,1 g) versetzt. Es wird dreimal mit N<sub>2</sub> gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N<sub>2</sub> eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. 1,2-Propylenoxid (750 g) wird über einen Zeitraum von 10 h so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 129°C-131°C bleibt. Anschließend wird 6 h bei 130°C nachgerührt, mit N<sub>2</sub> gespült, auf 60°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Überschüssiges Propylenoxid wird am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das basische Rohprodukt wird mit Hilfe von handelsüblichen Mg-Silikaten neutralisiert, welche anschließend abfiltriert werden. Man erhält 831 g des Produktes in Form eines orangen Öls (TBN 58,1 mg KOH/g; D 1,16).

### Synthesebeispiel 2: N,N-Dimethylethanolamin\*25 BuO (B)

[0197] In einem 2l Autoklaven wird N,N-Dimethylethanolamin (47,1 g) mit Kalium-*tert*-butylat (5,0 g) versetzt. Es wird dreimal mit N<sub>2</sub> gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N<sub>2</sub> eingestellt und die Temperatur auf 140°C erhöht. 1,2-Butylenoxid (953 g) wird über einen Zeitraum von 9 h so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 138°C-141°C bleibt. Anschließend wird 6 h bei 140°C nachgerührt, mit N<sub>2</sub> gespült, auf 60°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Überschüssiges Butylenoxid wird am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das basische Rohprodukt wird mit Hilfe von handelsüblichen Mg-Silikaten neutralisiert, welche anschließend abfiltriert werden. Man erhält 1000 g des Produktes in Form eines gelben Öls (TBN 28,1 mg KOH/g; D 1,12).

### Synthesebeispiel 3: N,N-Dimethylethanolamin\*15 PO quaterniert mit Dimethyloxalat (I)

[0198] Polyetheramin (A) (250 g) aus Synthesebeispiel 1 wurde mit Dimethyloxalat (59 g) und Laurinsäure (12,5 g) versetzt und das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethyloxalat am Rotationsverdampfer im Vakuum ( $p = 5$  mbar) bei einer Temperatur von 120°C entfernt. Man erhält 290 g des Produktes. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des so erhaltenen quaternierten Polyetheramins zeigt die Quaternierung.

### Synthesebeispiel 4: N,N-Dimethylethanolamin\*25 BuO quaterniert mit Dimethyloxalat (II)

[0199] Polyetheramin (B) (250 g) aus Synthesebeispiel 2 wird mit Dimethyloxalat (67,3 g) und Laurinsäure (6,2 g) versetzt und das Reaktionsgemisch wird für 4,5 h bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethyloxalat am Rotationsverdampfer im Vakuum ( $p = 5$  mbar) bei einer Temperatur von 120°C entfernt. Man erhält 270 g des Produktes. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des so erhaltenen quaternierten Polyetheramins zeigt die Quaternierung.

### Synthesebeispiel 5: N,N-Dimethylethanolamin\*25 BuO quaterniert mit Styroloxid/Essigsäure (III)

[0200] Polyetheramin (B) (400 g) aus Synthesebeispiel 2 wird in Solvent Naphtha Heavy (436 g) gelöst, mit Styroloxid (24,0 g) und Essigsäure (12,0 g) versetzt und anschließend 8 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 870 g des Produktes. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung des quaternierten Polyetheramins in Solvent Naphtha Heavy zeigt die Quaternierung.

### Synthesebeispiel 6: N,N-Dimethylethanolamin\*15 PO quaterniert mit Propylenoxid/Essigsäure (IV)

[0201] In einem 2l Autoklaven wird Polyetheramin (A) (305 g) aus Synthesebeispiel 1 in 2-Ethylhexanol (341 g) gelöst und mit Essigsäure (18,3 g) versetzt. Es wird dreimal mit N<sub>2</sub> gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N<sub>2</sub> eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. 1,2-Propylenoxid (17,7 g) wird zudosiert. Anschließend wird 5 h bei 130°C nachgerührt, mit N<sub>2</sub> gespült, auf 40°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Überschüssiges Propylenoxid wird am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Man erhält 675 g des Produktes in Form eines orangen Öls. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der so erhaltenen

Lösung des quaternierten Polyetheramins in 2-Ethylhexanol zeigt die Quaternierung.

#### **Synthesebeispiel 7: N,N-Dimethylethanolamin\*15 PO quaterniert mit Ethylenoxid/Essigsäure (V)**

5 **[0202]** In einem 2l Autoklaven wird Polyetheramin (A) (518 g) aus Synthesebeispiel 1 in 2-Ethylhexanol (570 g) gelöst und mit konz. Essigsäure (30 g) versetzt. Es wird dreimal mit N<sub>2</sub> gespült, ein Vordruck von ca. 1.3 bar N<sub>2</sub> eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. Ethylenoxid (22 g) wird zudosiert. Anschließend wird 5 h bei 130°C nachgerührt, mit N<sub>2</sub> gespült, auf 40°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Man erhält 1116 g des Produktes in Form eines orangen Öls. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung des quaternierten Polyetheramins in 2-Ethylhexanol zeigt die Quaternierung.

#### **Synthesebeispiel 8: Isotridecanol N\*22 BuO: Polyether (C)**

15 **[0203]** Die Herstellung des Polyethers aus Isotridecanol N und 1,2-Butylenoxid im Molverhältnis 1:22 erfolgt nach bekannten Verfahren durch DMC-Katalyse, wie z.B. beschrieben in EP1591466A.

#### **Synthesebeispiel 9: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF)\*22 BuO aminiert mit NH<sub>3</sub>: prim. Polyetheramin (D)**

20 **[0204]** Die Herstellung des prim. Polyetheramins (D) durch Umsetzung des Polyethers (C) aus Synthesebeispiel 8 mit NH<sub>3</sub> in Gegenwart eines geeigneten Hydrierkatalysators erfolgt nach bekannten Verfahren, wie z.B. beschrieben in DE3826608A. Die Analyse des so erhaltenen Polyetheramins (D) ergibt TBN 32,0 mg KOH/g.

#### **Synthesebeispiel 10: Tert. Polyetheramin (E)**

25 **[0205]** Das Polyetheramin (D) (400 g) aus Synthesebeispiel 9 wird unter Eisbadkühlung mit Ameisensäure (65,3 g, 85% in H<sub>2</sub>O) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf eine Temperatur von 45°C erwärmt und Formaldehyd-Lösung (44,9 g, 36,5% in H<sub>2</sub>O) wird bei dieser Temperatur zugetropft, wobei das freiwerdende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgefäß abgeleitet wird. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Salzsäure (37%; 35,4 g) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. H<sub>2</sub>O (500 ml) wird zugegeben und die wässrige Phase wird durch Zugabe von 50%-iger Kalilauge auf einen pH-Wert von ca. 10 eingestellt. Anschließend wird das Gemisch mehrmals mit *tert.*-Butyl-methylether (insgesamt 1200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 403 g des Produktes in Form eines gelben Öls. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des so erhaltenen tert. Polyetheramins zeigt die reduktive Dimethylierung.

#### **Synthesebeispiel 11: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF)\*22 BuO aminiert mit NH<sub>3</sub>, red. dimethyliert, quaterniert mit Dimethyloxalat (VI)**

35 **[0206]** Tert. Polyetheramin (E) (172 g) aus Synthesebeispiel 10 wird mit Dimethyloxalat (55,3 g) und Laurinsäure (5,2 g) versetzt und das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethyloxalat am Rotationsverdampfer im Vakuum (p = 5 mbar) bei einer Temperatur von 120°C entfernt. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des so erhaltenen quaternierten Polyetheramins zeigt die Quaternierung.

#### **Synthesebeispiel 12: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF)\*22 BuO aminiert mit NH<sub>3</sub>, dimethyliert, quaterniert Styroloxid/Essigsäure (VII)**

45 **[0207]** Tert. Polyetheramin (E) (200 g) aus Synthesebeispiel 10 wird in Toluol (222 g) gelöst, mit Styroloxid (14,4 g) und konz. Essigsäure (7,2 g) versetzt und anschließend 7 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung zeigt die Quaternierung.

#### **C. Anwendungsbeispiele:**

50 **[0208]** In den folgenden Anwendungsbeispielen werden die Additive entweder als Reinsubstanz (so wie in obigen Herstellungsbeispielen synthetisiert) oder in Form eines Additiv-Paketes eingesetzt.

55

## EP 2 773 729 B1

### Anwendungsbeispiel 1: Bestimmung der Additivwirkung auf die Bildung von Ablagerungen in Dieselmotor-Einspritzdüsen

a) XUD9 Tests

5

**[0209]** Verwendeter Kraftstoff: RF-06-03 (Referenzdiesel, Haltermann Products, Hamburg) Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: XUD9 Tests

Bsp.	Bezeichnung	Dosierung gem. Herstellungsbeispiel[mg Wirkstoff/kg]	Flow restriction 0,1 mm Nadelhub [%]
#1	M1, gemäß Herstellungsbeispiel 4	30	20,9
#2	M2, gemäß Herstellungsbeispiel 3	30	44,5

b) DW10 Test

20

**[0210]** Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse des DW10 Tests

Additiv	Dosis [mg/kg]	Powerloss KC	Powerloss DU	Powerloss DU-CU
Grundwert	0	5.0%		
M1, gemäß Herstellungsbeispiel 6, Keep-Clean	80	0.61 %		
M2, gemäß Herstellungsbeispiel 3, Clean-up	75		2.8%	1.7 %

### Anwendungsbeispiel 2: Einlassventilsauberkeit (Saugrohreinspritzender Otto-Motor)

**[0211]**

35

Methode : MB M102 E (CEC F-05-93)

Kraftstoff : E5 gemäß EN 228

40

Additiv gemäß Synthesebeispiel 4

Ergebnisse :

**[0212]**

45

	Einlassventilablagerung nach Testende (mg/V)
Grundwert (ohne Additiv)	112
Mit 116 mg/kg Additiv	86

50

### Anwendungsbeispiel 3: Injektorsauberkeit

(Direkteinspritzender Otto-Motor)

55

**[0213]**

Methode : BASF Hausmethode

Motor: Aufgeladener Vierzylinder mit 1,6 Liter Hubraum

Testdauer : 60 Stunden

Kraftstoff : Testkraftstoff mit 7 Vol.-% sauerstoffhaltigen Komponenten

Additive :

5 A : Additiv gemäß Synthesebeispiel 4

B : Additiv gemäß Synthesebeispiel 3

	FR-Wert* Testbeginn	FR-Wert* Testende	Aussehen Injektor Testende
Grundwert (ohne Additiv)	0,95	1,00	Siehe Fig. 1a
Mit 116 mg/kg Additiv A	0,96	0,94	Siehe Fig. 1b
Mit 116 mg/kg Additiv B	0,96	0,93	Siehe Fig. 1c

\* : Der FR-Wert ist ein durch die Motorsteuerung erfasster Parameter, der mit der Dauer des Einspritzvorgangs des Kraftstoffes in den Brennraum korreliert. Je ausgeprägter die Bildung von Ablagerungen in den Injektordüsen, desto länger die Einspritzdauer bzw. höher der FR-Wert. Umgekehrt bleibt der FR-Wert konstant bzw. nimmt tendenziell leicht ab, wenn die Injektordüsen frei von Ablagerungen bleiben.

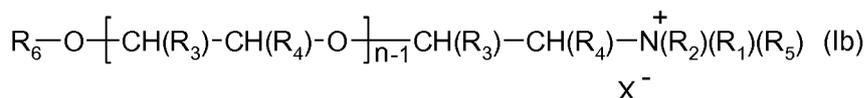
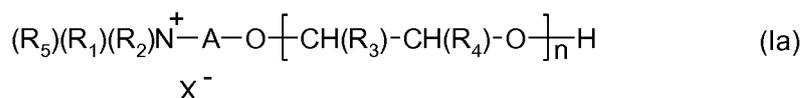
[0214] Auf die Offenbarung der hierin zitierten Druckschriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

### Patentansprüche

1. Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung

- a) eines Polyether-substituierten Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit  
 b) einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,

als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors oder als Diesekraftstoffadditiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren oder als Additiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, und/oder zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID), und/oder zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, wobei die quaternisierte Stickstoffverbindung ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel Ia oder Ib,



worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, oder Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl stehen, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Oxyalkylen- oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkylen-Rest bilden;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und für H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen;

R<sub>5</sub> für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder

-CH<sub>2</sub>CH(OH)Aryl steht;

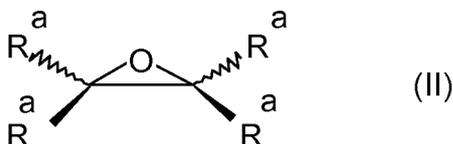
R<sub>6</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Aryl oder Alkylaryl steht;

A für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist; n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30 und

X<sup>-</sup> für ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion steht;

wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter

(i) einem Epoxid der allgemeinen Formel II



wobei die darin enthaltenen R<sup>a</sup> Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen,

(ii) einem Salicylat, ausgewählt unter, wie Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n- und i-Propylsalicylat, und n-, i- oder tert-Butylsalicylat;

(iii) einem Oxalat, ausgewählt unter Dimethyloxalat und Diethyloxalat; und

(iv) Dimethylcarbonat.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polyether-substituierte Amin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000 aufweist.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kraftstoff ausgewählt ist unter Dieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen, Biodieselmotoren und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen in Einspritzdüsen von direkteinspritzenden Ottomotoren.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, zur Minimierung des powerloss in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen oder als Additiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und/oder zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in Common-Rail-Einspritzsystemen.

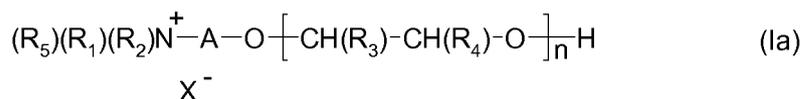
## Claims

1. The use of a reaction product comprising a quaternized nitrogen compound, said reaction product being obtainable by reaction

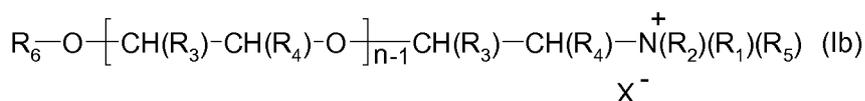
a) of a polyether-substituted amine comprising at least one tertiary quaternizable amino group with

b) a quaternizing agent which converts the at least one tertiary amino group to a quaternary ammonium group

as a gasoline fuel additive for reducing or preventing deposits in the intake system of a gasoline engine or as a diesel fuel additive for reducing fuel consumption of direct injection diesel engines and/or for minimizing power loss in direct injection diesel engines or as an additive for reducing and/or preventing deposits in the injection systems, and/or for reducing and/or preventing internal diesel injector deposits (IDID), and/or for reducing and/or preventing deposits in the injection nozzles in direct diesel engines, said quaternized nitrogen compound being selected from compounds of the general formula Ia or Ib



5



10

in which

$R_1$  and  $R_2$  are the same or different and are each  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkenyl, or amino- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, or  $R_1$  and  $R_2$  together form a  $C_2$ - $C_6$ -alkylene,  $C_2$ - $C_6$ -oxyalkylene or  $C_2$ - $C_6$ -aminoalkylene radical;

15

$R_3$  and  $R_4$  are the same or different and are each H,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl or phenyl;

$R_5$  is a radical introduced by quaternization, selected from  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl or  $-CH_2CH(OH)$  aryl;

$R_6$  is  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl or aryl or alkylaryl;

A is a straight-chain or branched  $C_2$ - $C_6$ -alkylene radical optionally interrupted by one or more heteroatoms such as N, O and S;

20

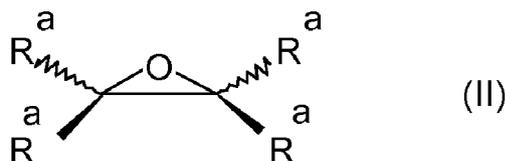
n is an integer from 1 to 30 and

$X^-$  is an anion resulting from the quaternization reaction;

where the quaternizing agent is selected from

25

(i) an epoxide of the general formula II



30

where the  $R^a$  radicals present therein are the same or different and are H or a hydrocarbyl radical,

(ii) a salicylate selected from such as methyl salicylate, ethyl salicylate, n- and i-propyl salicylate, and n-, i- or tert-butyl salicylate;

(iii) an oxalate selected from dimethyl oxalate and diethyl oxalate; and

(iv) dimethyl carbonate.

35

2. The use according to claim 1, wherein the polyether-substituted amine has a number-average molecular weight in the range from 500 to 5000.

40

3. The use according to either of the preceding claims, wherein the fuel is selected from diesel fuels, gasoline fuels, biodiesel fuels and alkanol-containing gasoline fuels.

45

4. The use according to any of claims 1 to 3 as a gasoline fuel additive for reducing or preventing deposits in the intake system of a gasoline engine, for reducing or preventing deposits in injection nozzles of direct injection gasoline engines.

50

5. The use according to any of claims 1 to 3 as an additive for reducing fuel consumption of direct injection diesel engines, for reducing the fuel consumption of diesel engines with common rail injection systems, and/or for minimizing power loss in direct injection diesel engines, for minimizing power loss in diesel engines with common rail injection systems, or as an additive for reducing and/or preventing deposits in the injection systems, for reducing and/or preventing internal diesel injector deposits (IDID), and/or for reducing and/or preventing deposits in the injection nozzles in direct injection diesel engines, for reducing and/or preventing deposits in common rail injection systems.

55

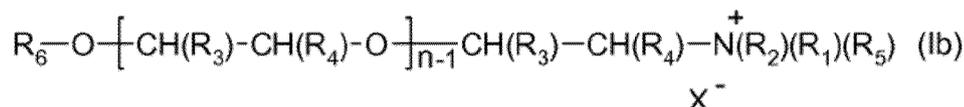
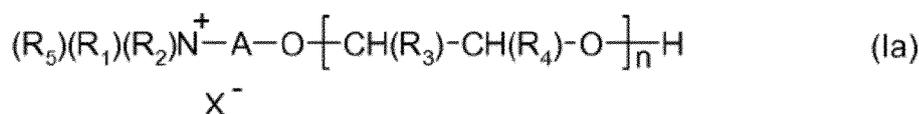
Revendications

1. Utilisation d'un produit de réaction comprenant un composé d'azote quaternisé, le produit de réaction pouvant être obtenu par mise en réaction de :

- a) une amine à substitution polyéther, contenant au moins un groupe amino tertiaire quaternisable avec
- b) un agent de quaternisation, qui transforme ledit au moins un groupe amino tertiaire en un groupe ammonium quaternaire,

en tant qu'additif de carburant automobile pour réduire ou éviter les dépôts dans le système d'entrée d'un moteur automobile ou en tant qu'additif de carburant diesel pour réduire la consommation de carburant de moteurs diesel à injection directe et/ou pour minimiser la perte de puissance (power loss) dans des moteurs diesel à injection directe ou en tant qu'additif pour réduire et/ou éviter les dépôts dans les systèmes d'injection, et/ou pour réduire et/ou éviter les dépôts d'injecteurs diesel internes (IDID), et/ou pour réduire et/ou éviter les dépôts dans les buses d'injection dans des moteurs diesel à injection directe,

le composé d'azote quaternisé étant choisi parmi les composés de formule générale Ia ou Ib



dans lesquelles

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents, et représentent alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hydroxy-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hydroxy-alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou amino-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> forment ensemble un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, oxyalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ou aminoalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents, et représentent H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou phényle ;

R<sub>5</sub> représente un radical introduit par quaternisation, choisi parmi alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hydroxy-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH(OH)-aryle ;

R<sub>6</sub> représente alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou aryle ou alkylaryle ;

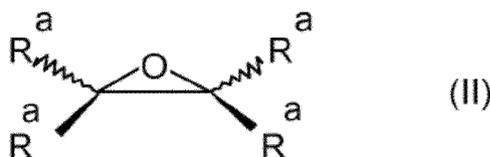
A représente un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié, qui est éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, O et S ;

n représente une valeur de nombre entier de 1 à 30, et

X<sup>-</sup> représente un anion résultant de la réaction de quaternisation ;

l'agent de quaternisation étant choisi parmi :

- (i) un époxyde de formule générale II



dans laquelle les radicaux R<sup>a</sup> contenus sont identiques ou différents, et représentent H ou un radical hydrocarbyle,

- (ii) un salicylate, choisi parmi le salicylate de méthyle, le salicylate d'éthyle, le salicylate de n- et i-propyle et le salicylate de n-, i- ou tert-butyle ;

- (iii) un oxalate, choisi parmi l'oxalate de diméthyle et l'oxalate de diéthyle ; et

- (iv) le carbonate de diméthyle.

## EP 2 773 729 B1

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'amine à substitution polyéther présente un poids moléculaire moyen en nombre dans la plage allant de 500 à 5 000.

5 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le carburant est choisi parmi les carburants diesel, les carburants automobiles, les carburants biodiesel et les carburants automobiles contenant des alcanols.

10 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 en tant qu'additif de carburant automobile pour réduire ou éviter les dépôts dans le système d'entrée d'un moteur automobile, pour réduire ou éviter les dépôts dans des buses d'injection de moteurs automobiles à injection directe.

15 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 en tant qu'additif pour réduire la consommation de carburant de moteurs diesel à injection directe, pour réduire la consommation de carburant de moteurs diesel à systèmes d'injection à rampe commune, et/ou pour minimiser la perte de puissance (power loss) dans des moteurs diesel à injection directe, pour minimiser la perte de puissance dans des moteurs diesel à systèmes d'injection à rampe commune, ou en tant qu'additif pour réduire et/ou éviter les dépôts dans les systèmes d'injection, pour réduire et/ou éviter les dépôts d'injecteurs diesel internes (IDID), et/ou pour réduire et/ou éviter les dépôts dans les buses d'injection dans des moteurs diesel à injection directe, pour réduire et/ou éviter les dépôts dans les systèmes d'injection à rampe commune.

20

25

30

35

40

45

50

55

Aussehen Injektor Testende

Fig.1a

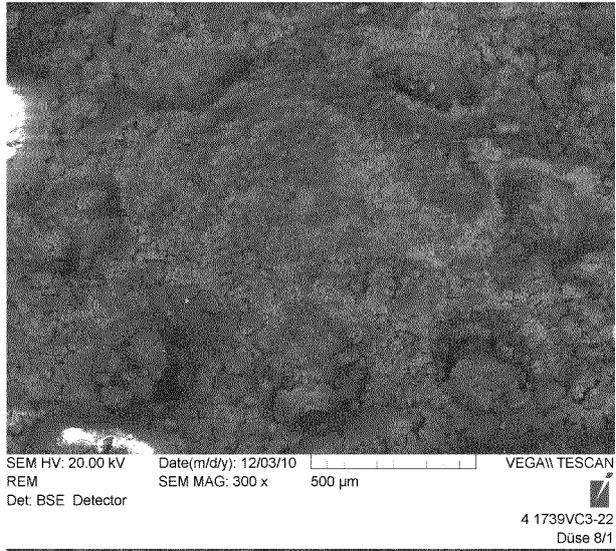


Fig.1b

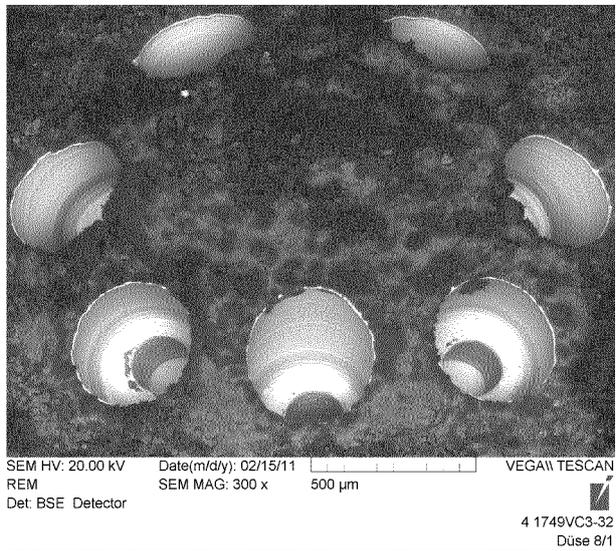
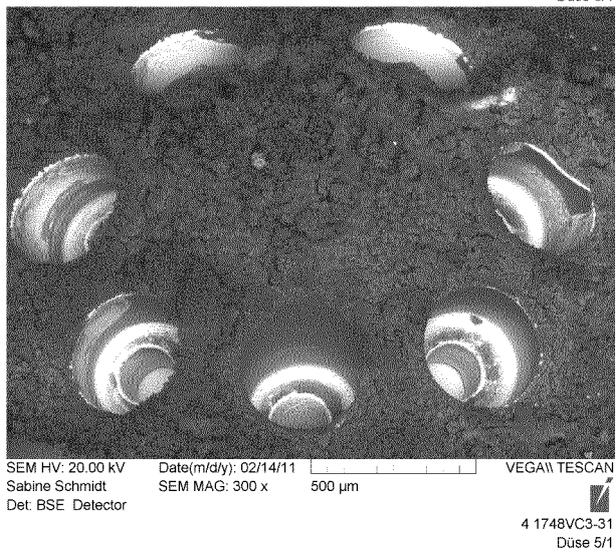


Fig. 1c



Schritt	Dauer [min]	Motor-Drehzahl [rpm] +/-20	Aufladung [%]	Drehmoment [Nm] +/-5	Abgastemperatur nach Ladeluftkühler [°C]
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	25	43**
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	25	43**
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	25	43**
12	7	4000	100	*	50
	$\Sigma=1$ Std				

\* Für den erwarteten Bereich siehe Anhang 06.5

\*\* Zielwert

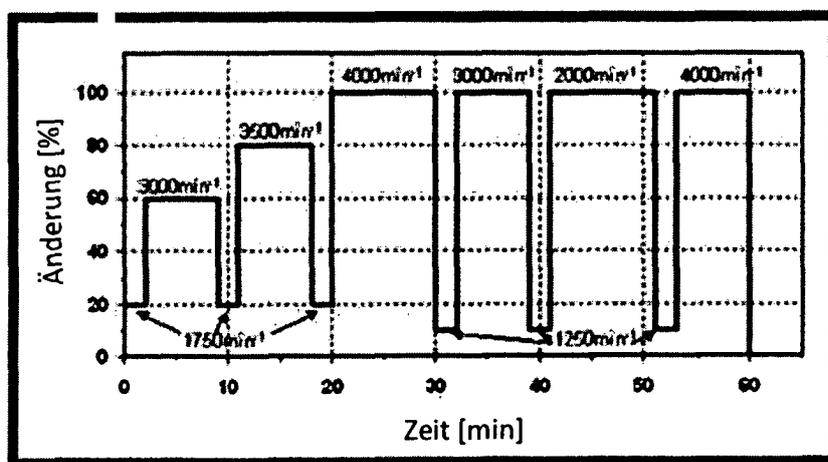


Fig. 2

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 2006135881 A [0013]
- US 20080113890 A [0014]
- US 6331648 B1 [0015]
- EP 182669 A1 [0016]
- US 4564372 A [0017]
- US 4581151 A [0017]
- US 4600409 A [0017]
- WO 1985000620 A [0017]
- DE 4325237 A1 [0075]
- DE 10243361 A1 [0075]
- EP 244616 A [0095]
- WO 9424231 A [0095]
- WO 9703946 A [0096]
- DE 19620262 A [0097]
- WO 9603367 A [0098]
- WO 9603479 A [0098]
- EP 476485 A [0099]
- EP 307815 A [0100]
- WO 8701126 A [0100]
- EP 639632 A [0101]
- EP 310875 A [0102] [0110]
- EP 356725 A [0102] [0110]
- EP 700985 A [0102] [0110]
- US 4877416 A [0102] [0110]
- DE 3838918 A [0103] [0111]
- EP 831141 A [0105]
- DE 3826608 A [0112] [0204]
- DE 4142241 A [0112]
- DE 4309074 A [0112]
- EP 452328 A [0112]
- EP 548617 A [0112]
- DE 10102913 A [0114]
- WO 9929748 A [0125]
- WO 2005054314 A [0127]
- WO 2004035715 A [0130]
- EP 061895 A [0131]
- US 4491455 A [0131]
- WO 9318115 A [0143]
- EP 261957 A [0144]
- WO 0044857 A [0145]
- WO 98004656 A [0147]
- US 6743266 B2 [0147]
- WO 0047698 A [0163]
- EP 1591466 A [0203]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **M. ROSSENBECK.** Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive. G. Thieme Verlag, 1978, 223 [0009]
- **N. A. PLATE ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0130]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A12, 617 [0159]