



(11) **EP 2 540 808 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2013 Patentblatt 2013/01

(21) Anmeldenummer: **11171763.3**

(22) Anmeldetag: **28.06.2011**

(51) Int Cl.:
C10L 1/2383 ^(2006.01) **C10L 1/238** ^(2006.01)
C10L 1/22 ^(2006.01) **C10L 1/222** ^(2006.01)
C10L 1/232 ^(2006.01) **C10L 10/00** ^(2006.01)
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 10/18** ^(2006.01)
C10L 10/14 ^(2006.01)

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **BASF SE
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(74) Vertreter: **Reitstötter - Kinzebach
Patentanwälte
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)**

(54) **Quaternisierte Stickstoffverbindungen und deren Verwendung als Additive in Kraft- und Schmierstoffen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige quaternisierte Stickstoffverbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditiv, wie insbesondere als Detergensadditiv; Additivpakete, welche diese Verbindungen enthalten; sowie damit additivierte Kraft- und Schmierstoffe. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung 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 (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

EP 2 540 808 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige quaternisierte Stickstoffverbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditiv, wie insbesondere als Detergensadditiv Additivpakete, welche diese Verbindungen enthalten; sowie damit additivierte Kraft- und Schmierstoffe. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung 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 (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

Stand der Technik:

[0002] Bei direkteinspritzenden Dieselmotoren wird der Kraftstoff durch eine direkt in den Brennraum des Motors reichende Mehrloch-Einspritzdüse 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] Zur Zeit 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 gefördert. 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

[0005] 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 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 NO_x wirkt.

[0006] Durch die variable, zylinderindividuelle Einspritzung kann beim Common-Rail-Einspritzsystem der Schadstoffausstoß des Motors, z.B. der Ausstoß von Stickoxiden (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.

[0007] 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

[0008] In den Einspritzsystemen modernen Dieselmotoren verursachen Ablagerungen signifikante Performance-Probleme. Weit verbreitet ist die Erkenntnis, dass derartige Ablagerungen in den Sprühkanälen zu einer Verringerung des Kraftstoffflusses und damit zu Leistungsverlusten (power loss) führen können. Ablagerungen an der Injektorspitze beeinträchtigen dagegen die optimale Ausbildung von Kraftstoff-Sprühnebel und bedingen dadurch eine verschlechterte Verbrennung und damit verbunden höhere Emissionen und vermehrten Kraftstoffverbrauch. Im Gegensatz zu diesen herkömmlichen, "äußeren" Ablagerungsphänomenen bereiten auch "interne" Ablagerungen (zusammengefasst als innere Diesel-Injektor-Ablagerungen (IDID)) in bestimmten Teilen der Injektoren, wie an der Düsennadel, am Steuerkolben, am Ventilkolben, am Ventilsitz, an der Ansteuereinheit und an den Führungen dieser Komponenten zunehmend Performance-Probleme. Herkömmliche Additive zeigen eine unzureichende Wirkung gegen diese IDIDs.

[0009] Aus der US 4,248,719 sind quaternisierte Ammoniumsalze beschrieben, welche durch Umsetzung eines Alkenylsuccinimids mit einem Monocarbonsäureester hergestellt werden und als Dispergiermittel in Schmierölen zur Verhinderung von Schlamm- und Ablagerungsbildung Anwendung finden. Insbesondere ist beispielsweise die Umsetzung von Polyisobutyl-

bernsteinsäureanhydrid (PIBSA) mit N,N-Dimethylaminopropylamin (DMAPA) und Quaternisierung mit Methylsalicylat beschrieben. Eine Anwendung in Kraftstoffen, insbesondere Dieselkraftstoffen, wird darin jedoch nicht vorgeschlagen. Die Verwendung von PIBSA mit niedrigen Bismaleinierungsgraden < 20 % wird darin nicht beschrieben.

[0010] Aus der US 4,171,959 sind quaternisierte Ammoniumsalze von hydrocarbylsubstituierten Succinimiden beschrieben, welche als Detergensadditive für Ottokraftstoffzusammensetzungen geeignet sind. Zur Quaternisierung werden bevorzugt Alkylhalogenide eingesetzt. Erwähnt sind außerdem organische C₂-C₈-Hydrocarbyl-Carboxylate und -Sulfonate. Folglich weisen die gemäß dortiger Lehre bereitgestellten quaternisierten Ammoniumsalze als Gegenion entweder ein Halogenid oder ein C₂-C₈-Hydrocarbyl-Carboxylat oder ein C₂-C₈-Hydrocarbyl-Sulfonat-Gruppe auf. Die Verwendung von PIBSA mit niedrigen Bismaleinierungsgraden < 20 % wird darin ebenfalls nicht beschrieben.

[0011] Aus der EP-A-2 033 945 sind Kaltfließverbesserer bekannt, welche durch Quaternisierung spezieller tertiärer Monoamine, die wenigstens einen C₈-C₄₀-Alkylrest tragen, mit einem C₁-C₄-Alkylester spezieller Carbonsäuren hergestellt werden. Beispiele solcher Carbonsäureester sind Dimethyloxalat, Dimethylmaleat, Dimethylphthalat und Dimethylfumarat. Andere Anwendungen als zur Verbesserung des CFPP Werts von Mitteldestillaten sind in der EP-A-2 033 945 nicht belegt.

[0012] Die WO 2006/135881 beschreibt quaternisierte Ammoniumsalze, hergestellt durch Kondensation eines Hydrocarbyl-substituierten Acylierungsmittels und einer Sauerstoff- oder Stickstoffatom-haltigen Verbindung mit tertiärer Aminogruppe, und anschließender Quaternisierung mittels Hydrocarbylepoxid in Kombination mit stöchiometrischen Mengen einer Säure, wie insbesondere Essigsäure. Weitere in der WO 2006/135881 beanspruchte Quaternisierungsmittel sind Dialkylsulfate, Benzylhalogenide und hydrocarbylsubstituierte Carbonate, wobei Dimethylsulfat, Benzylchlorid und Dimethylcarbonat experimentell untersucht wurden.

[0013] Die in der WO 2006/135881 bevorzugt verwendeten Quaternisierungsmittel weisen jedoch gravierende Nachteile auf, wie: Toxizität bzw. Carcinogenität (z.B. bei Dimethylsulfat und Alkylperoxiden und Benzylhalogeniden), keine rückstandsfreie Verbrennung (z.B. bei Dimethylsulfat und Alkylhalogeniden), sowie unzureichende Reaktivität, welche zu unvollständiger Quaternisierung oder nicht-ökonomischen Reaktionsbedingungen (lange Reaktionszeiten, hohe Reaktionstemperaturen, Überschuss an Quaternisierungsmittel; z.B. bei Dimethylcarbonat) führt.

[0014] Es bestand daher die Aufgabe, verbesserte quaternisierte Kraftstoffadditive, insbesondere auf der Basis von Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindungen, bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Kurze Beschreibung der Erfindung:

[0015] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass obige Aufgabe durch Bereitstellung spezieller quaternisierter Stickstoffverbindungen bzw. damit additiver Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen gelöst wird.

[0016] Überraschenderweise sind die so hergestellten erfindungsgemäßen Additive den in konventioneller Weise hergestellten Additive gemäß Stand der Technik in mehrfacher Hinsicht überlegen: Sie besitzen geringe Toxizität (bedingt durch die gezielte Wahl des Quaternisierungsmittels, verbrennen rückstandsfrei (ashless), zeigen einen hohen Gehalt an quaterniertem Produkt, und erlauben eine ökonomische Reaktionsführung bei deren Herstellung und weisen überraschenderweise verbesserte HandlingEigenschaften, wie insbesondere verbesserte Löslichkeit, wie insbesondere in Diesel Performance Additiv-Paketen, auf. Gleichzeitig zeigen die erfindungsgemäßen Additive eine verbesserte Wirkung bezüglich Vermeidung von Ablagerungen in Dieselmotoren, wie insbesondere durch die beiliegenden Anwendungsbeispiele veranschaulicht.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung:

A1) Spezielle Ausführungsformen

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere folgende spezielle Ausführungsformen:

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

a. Umsetzung einer mit hochmolekularem Hydrocarbyl substituierten Polycarbonsäureverbindung, mit einer Verbindung umfassend wenigstens eine mit der Polycarbonsäure reaktiven (insbesondere addierbaren oder kondensierbaren) Sauerstoff- oder Stickstoffgruppe sowie enthaltend wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe, wobei man eine quaternisierbaren hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindung (durch Ad-

dition oder Kondensation) erhält, und

b. deren anschließende Umsetzung mit einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternisierungsmittel der Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure (insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure) oder einer aliphatischen Polycarbonsäure (insbesondere Dicarbonsäure) ist.

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

Umsetzung einer quaternisierbaren mit hochmolekularem Hydrocarbyl substituierten Polycarbonsäureverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe mit einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternisierungsmittel der Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure (insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure) oder einer aliphatischen Polycarbonsäure (insbesondere Dicarbonsäure) ist.

3. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Quaternisierungsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel 1 ist



worin

R_1 für einen niedermolekularen Hydrocarbylrest, wie Alkyl- oder Alkenylrest, insbesondere einen Niedrigalkylrest, wie insbesondere Methyl oder Ethyl, steht und

R_2 für einen gegebenenfalls substituierten einkernigen cyclischen Hydrocarbylrest, insbesondere einen Aryl- oder Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest, insbesondere Aryl, wie Phenyl, steht, wobei der Substituent ausgewählt ist unter OH, NH_2 , NO_2 , $C(O)OR_3$, und $R_1OC(O)-$, worin R_1 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und R_3 für H oder R_1 steht, wobei der Substituent insbesondere OH ist. Insbesondere ist das Quaternisierungsmittel ein Phthalat oder ein Salicylat, wie Dimethyl-Phthalat, oder Methylsalicylat.

4. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, nach einer der Ausführungsformen 1 und 2, wobei das Quaternisierungsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel 2 ist



worin

R_1 und R_{1a} unabhängig voneinander für einen niedermolekularen Hydrocarbylrest, wie einen Alkyl- oder Alkenylrest, insbesondere einen Niedrigalkylrest steht und

A für Hydrocarbylen (wie insbesondere C_1 - C_7 -Alkylen oder C_2 - C_7 -Alkenylen) steht.

5. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die quaternisierte Stickstoffverbindung ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 5000 insbesondere 800 bis 3000 oder 900 bis 1500 aufweist.

6. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter Alkylsalicylaten, Dialkylphthalaten und Dialkyloxalaten; wobei Alkylsalicylate, insbesondere Niedrigalkylsalicylate, wie Methyl-, Ethyl- und n-Propylsalicylate besonders zu nennen sind.

7. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, nach Ausführungsform 1, wobei die mit der Polycarbonsäure reaktive (addierbare oder kondensierbare), eine Sauerstoff- oder Stickstoffgruppe sowie wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe enthaltende Verbindung ausgewählt ist unter

a. Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe

b. geradkettigen oder verzweigten, cyclischen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromatischen Poly-

aminen mit wenigstens einer primären oder sekundären Aminogruppe und mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe;
c. Piperazinen,

5 wobei Gruppe a. besonders zu nennen ist

8. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Ausführungsform 7, wobei die mit Verbindung ausgewählt ist unter

- 10 a. Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären oder tertiären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären oder tertiären Diaminen.
b. geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer sekundären Aminogruppe; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer tertiären Aminogruppe; aromatischen carbo-cyclischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen heterocyclischen Polyaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen oder nichtaromatischen Heterozyklen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe;
- 15

wobei Gruppe a. besonders zu nennen ist

20 9. Kraftstoffzusammensetzung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, ausgewählt unter Dieseldieselkraftstoffen, Biodieseldieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

25 10. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, insbesondere Kraftstoffzusammensetzung, nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäureverbindung eine Polyisobutenylbersteinsäure oder ein Anhydrid (PIBSA) davon ist, wobei diese einen niedrigen Bismaleinierungsgrad, insbesondere von gleich oder weniger als 20%, wie z.B. 15, 13, 12 oder 11 % , insbesondere 10% oder weniger als 10% , wie z.B. 2 bis 9, oder 3 bis 7 % , aufweist. Insbesondere sind derartige PIBSAs von HR-PIB mit einem Mn im Bereich von etwa 400 bis 3000 abgeleitet.

30 Insbesondere sind obige Zusammensetzungen Kraftstoffzusammensetzungen, wie vor allem Dieseldieselkraftstoffe.

11. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einer der vorhergehenden Ausführungsformen, insbesondere gemäß Ausführungsform 3, 4 und vor allem Ausführungsform 6, 7 oder 8.

35 12. Verfahren zur Herstellung einer quaternisierter Stickstoffverbindung nach Ausführungsform 11, umfassend die Umsetzung einer quaternisierbaren hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindung, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternisierungsmittel der Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure (insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure) oder einer aliphatischen Polycarbonsäure (insbesondere Dicarbonsäure) ist.

40

45 13. Verwendung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Ausführungsform 11 oder hergestellt nach Ausführungsform 12 als Kraftstoffadditiv oder Schmierstoffadditiv insbesondere Kraftstoffadditiv, insbesondere Dieseldieselkraftstoffadditiv,.

14. Verwendung nach Ausführungsform 13 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.

50

15. Verwendung nach Ausführungsform 13 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einspritzsystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren.

55 16. Verwendung nach Ausführungsform 13 als Dieseldieselkraftstoffadditiv, insbesondere als Kaltfließverbesserer, als Wachs-Anti-Settling Additiv (WASA) oder als Additiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder von Ventilkleben in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen.

17. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven, insbesondere Dieselkraftstoffadditiven, wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Ausführungsform 11 oder hergestellt nach Ausführungsform 12.

A2) Allgemeine Definitionen

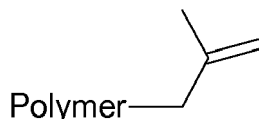
[0018] Eine "Kondensation" oder "Kondensationsreaktion" im Sinne der vorliegenden Erfindung beschreibt die Umsetzung von zwei Molekülen unter Abspaltung eines kleineren Moleküls, insbesondere eines Wasser-Moleküls. Ist eine derartige Abspaltung analytisch nicht nachweisbar, insbesondere in stöchiometrischen Mengen nicht nachweisbar, und die beiden Moleküle reagieren trotzdem, z.B. unter Addition, so erfolgt die betreffende Umsetzung der beiden Moleküle "ohne Kondensation".

[0019] Werden keine gegenteiligen Angaben gemacht, so gelten folgende allgemeine Bedeutungen:

"Hydrocarbyl" ist breit auszulegen und umfasst sowohl langkettige als auch kurzkettige, gerade oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH, S, in ihrer Kette enthalten können.

"Langkettige" oder "hochmolekulare" Hydrocarbylreste haben ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, wie z.B. 113 bis 10.000, oder 200 bis 10.000 oder 350 bis 5.000, wie z.B. 350 bis 3.000, 500 bis 2.500, 700 bis 2.500, oder 800 bis 1.500. Sie sind insbesondere im Wesentlichen aus C_{2-6} -, insbesondere C_{2-4} -Monomerbausteinen, wie Ethylen, Propylen, n- oder iso-Butylen oder Mischungen davon aufgebaut, wobei die verschiedenen Monomere statistisch verteilt oder als Blöcke einpolymerisiert enthalten sein können. Derartige langkettige Hydrocarbylreste werden auch als Polyalkylenreste oder Poly- C_{2-6} - oder Poly- C_{2-4} -alkylenreste bezeichnet. Geeignete langkettige Hydrocarbylreste und deren Herstellung sind beispielsweise auch beschreiben in der WO2006/135881 und der dort zitierten Literatur.

[0020] Beispiele für besonders brauchbare Polyalkylen-Reste sind Polyisobutenyl-Reste, abgeleitet von sogenannten "hochreaktiven" Polyisobutenen (HR-PIB), die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen auszeichnen (vgl. z.B. auch Rath et al, Lubrication Science (1999), 11-2, 175-185). Terminal angeordnete Doppelbindungen sind dabei alpha-olefinische Doppelbindungen des Typs



welche zusammen auch als Vinyliden-Doppelbindungen bezeichnet werden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% oder größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht in dem oben genannten Bereich auf. Darüber hinaus können die hochreaktiven Polyisobutene eine Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7, insbesondere von etwa 1,1 bis 2,5, wie z.B. von kleiner 1,9 oder kleiner 1,5, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n .

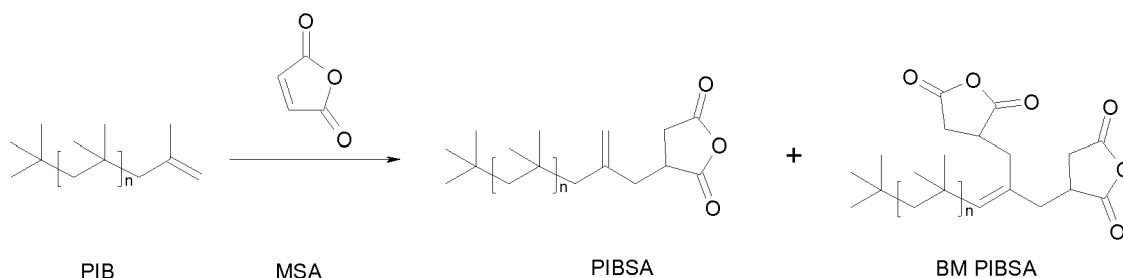
[0021] Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z.B. die Glissopal-Marken der BASF SE, insbesondere Glissopal® 1000 ($M_n = 1000$), Glissopal® V 33 ($M_n = 550$), Glissopal® 1300 ($M_n = 1300$) und Glissopal® 2300 ($M_n = 2300$) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

[0022] PIBSA wird in prinzipiell bekannter Weise durch Umsetzung von PIB mit Maleinsäureanhydrid (MSA) hergestellt, wobei prinzipiell ein Gemisch von PIBSA und bismaleiniertem PIBSA (BM PIBSA, vgl. Schema 1, unten) entsteht, das in der Regel nicht getrennt, sondern als solches in Folgereaktionen eingesetzt wird. Das Verhältnis der beiden Komponenten zueinander kann durch den "Bismaleinierungsgrad" (BMG) angegeben werden. Der BMG ist an sich bekannt (Siehe auch US 5,883,196). Der BMG kann auch nach folgender Formel bestimmt werden:

$$\text{BMG} = 100\% \times [(\text{wt}\%(\text{BM PIBSA})/(\text{wt}\%(\text{BM PIBSA})+\text{wt}\%(\text{PIBSA}))]$$

wobei wt-(X) für den Gewichtsanteil der Komponente X (X = PIBSA oder BM PIBSA) im Umsetzungsprodukt von PIB mit MSA steht

Schema 1



[0023] Hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäureverbindung mit einem "niedrigen Bismaleinierungsgrad", insbesondere entsprechende Polyisobutenylbersteinsäuren oder Anhydride davon (insgesamt auch bezeichnet als PIBSA) sind aus dem Stand der Technik bekannt. Vorteilhaft sind insbesondere Bismaleinierungsgrade von 20 % oder weniger, oder 15% oder weniger, wie z.B. 14, 13, 12, oder 10%; oder 10% oder weniger, wie z.B. 2-9, 3-8, 4-7, 5 oder 6 %. Deren gezielte Herstellung ist z.B. beschrieben in der US 5,883,196. Zu deren Herstellung eignen sich insbesondere obige hochreaktive Polyisobutene, mit einem Mn im Bereich von etwa 500 bis 2500, wie z.B. 550 bis 3000, 1000 bis 2000 oder 1000 bis 1500.

[0024] Als nichtlimitierendes Beispiel für ein entsprechendes PIBSA kann Glissopal® SA, abgeleitet von HR-PIB (Mn=1000), mit einem Bismaleinierungsgrad von 9% genannt werden.

[0025] "Kurzketziges Hydrocarbyl" oder "niedermolekulares Hydrocarbyl" steht insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl, gegebenenfalls unterbrochen durch eine oder mehrere, wie z.B. 2, 3 oder 4 Heteroatomgruppen, wie -O- oder -NH-, oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach, wie z.B. 2, 3 oder 4-fach substituiert.

[0026] "Alkyl" oder "Niedrigalkyl" steht insbesondere für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 1 bis 6, 1 bis 8, oder 1 bis 10 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, sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

[0027] "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 mit primärer Hydroxylgruppe, wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl.

[0028] "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. C₂-C₆-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-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,

4-Methyl-4-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.

[0029] "Alkylen" steht für geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoff-Brückengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C₁-C₇-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, (CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- oder -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- oder C₁-C₄-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-.

[0030] "Alkenylen" steht für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigten Analoga obiger Alkylengruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für C₂-C₇-Alkenylene oder C₂-C₄-Alkenylen, wie -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-C(CH₃)=CH-.

[0031] "Zyklische Hydrocarbylreste" umfassen insbesondere:

- Cycloalkyl: carbocyclische Reste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C₃-C₁₂-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 C₃-C₇-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.
- Cycloalkenyl: monocyclische, einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 5 bis 8, vorzugsweise bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopenten-1-yl, Cyclopenten-3-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohexen-3-yl und Cyclohexen-4-yl;
- Aryl: ein- oder mehrkernige, vorzugsweise ein- oder zweikernige, gegebenenfalls substituierte aromatische Reste mit 6 bis 20 wie z.B. 6 bis 10 Ring-Kohlenstoffatomen, 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.

[0032] "Substituenten" für hierin angegebene Reste, sind insbesondere, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, ausgewählt sind unter Ketogruppen, -COOH, -COO-Alkyl, -OH, -SH, -CN, Amino, -NO₂, Alkyl, oder Alkenylgruppen.

A3) Polycarbonsäure-Verbindungen, und Hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäure-Verbindungen:

[0033] Die eingesetzten Polycarbonsäure-Verbindungen ist aliphatische zwei- oder mehrwertige (wie z.B. 3- oder 4-wertig), insbesondere von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, sowie Analoga davon, wie Anhydride oder Niedrigalkylester (teilweise oder vollständig verestert), und gegebenenfalls durch einen oder mehrere (wie z.B. 2 oder 3), insbesondere einem langkettigen Alkylrest und/oder einem hochmolekularen Hydrocarbylrest, insbesondere einem Polyalkylenrest substituiert. Beispiele sind C₃ - C₁₀ Polycarbonsäuren, wie die Dicarbonsäuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, und deren verzweigte Analoga; sowie die Tricarbonsäure Citronensäure; sowie Anhydride oder Niedrigalkylester davon von. Die Polycarbonsäure-Verbindungen können auch aus den entsprechenden einfach ungesättigten Säuren und Addition wenigstens eines langkettigen Alkylrests und/oder hochmolekularen Hydrocarbylrests erzeugt werden. Beispiele geeigneter einfach ungesättigter Säuren sind Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure.

[0034] Der hydrophobe "langkettige" oder hochmolekulare Hydrocarbylrest, welcher für die ausreichende Löslichkeit des quaternisierten Produkts im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, wie z.B. 113 bis 10.000, oder 200 bis 10.000 oder 350 bis 5.000, wie z.B. 350 bis 3.000, 500 bis 2.500, 700 bis 2.500, oder 800 bis 1.500. Als typische hydrophobe Hydrocarbylreste sind zu nennen Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste, z.B. mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 3.500 bis 5.000, 350 bis 3.000, 500 bis 2.500, 700 bis 2.500 und 800 bis 1.500.

[0035] Geeignete Hydrocarbyl substituierte Verbindungen sind z.B. beschrieben in der DE 43 19 672 und der WO2008/138836.

[0036] Geeignete Hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäure-Verbindungen umfassen auch polymere, insbesondere dimere Formen solcher Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure-Verbindungen. Dimere Formen enthalten z.B. zwei Säureanhydridgruppen welche unabhängig voneinander im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren mit der quater-

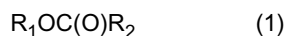
nisierbaren Stickstoffverbindung umgesetzt werden können.

A4) Quaternisierungsmittel:

[0037] Als Quaternisierungsmittel kommen im Prinzip alle als solche geeigneten Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure (insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure) oder einer aliphatischen Polycarbonsäure (insbesondere Dicarbonsäure) in Betracht.

[0038] In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms jedoch mit mindestens einem Quaternisierungsmittel ausgewählt unter

a) Verbindungen der allgemeinen Formel 1 ist



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;

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

[0039] Besonders geeignet sind 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.

[0040] Als insbesondere geeignete Quaternisierungsmittel sind die Niedrigalkylester der Salicylsäure zu nennen sich, wie Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n- und i-Propylsalicylat, und n-, i- oder tert-Butylsalicylat.

A5) Quarternisierte oder Quaternisierbare Stickstoff-Verbindungen

[0041] Die mit der Polycarbonsäure-Verbindung reaktiven, quaternisierbaren Stickstoff-Verbindungen sind ausgewählt unter

a. Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quarternisierten (z.B. Cholin) oder quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe,

b. geradkettigen oder verzweigtem, cyclischen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromatischen Polyaminen mit wenigstens einer primären oder sekundären (anhydridreaktiven) Aminogruppe und mit wenigstens einer quarternisierten oder quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe;

c. Piperazinen.

[0042] Insbesondere ausgewählt sind die quaternisierbaren Stickstoff-Verbindungen unter

d. Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Diaminen.

e. geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer sekundären Aminogruppe; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer tertiären Aminogruppe; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer quartären Aminogruppe; aromatischen carbo-cyclischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen heterocyclischen Polyaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen oder nicht-aromatischen Heterozyklen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe;

[0043] 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.

[0044] Als Beispiele für "Hydroxyalkyl-substituierte Monoamine" können genannt werden: N-Hydroxyalkyl-monoamine, N,N-Dihydroxyalkyl-monoamine und N,N,N-Trihydroxyalkyl-monoamine, 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.

[0045] 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.

[0046] Geeignete "Diamine" sind Alkylendiamine, sowie die N-alkylsubstituierten Analoga davon, wie N-monoalkylierten Alkylendiamine und die N,N- oder N, N' -dialkylierten Alkylendiamine. Alkylen steht insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes C₁₋₇ oder C₁₋₄-Alkylen, wie oben definiert. Alkyl steht insbesondere für C₁₋₄-Alkyl gemäß obiger Definition. Beispiele sind insbesondere Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin und Isomere davon, Pentandiamin und Isomere davon, Hexandiamin und Isomere davon, Heptandiamin und Isomere davon, sowie ein- oder mehrfach, wie z.B. ein- oder zweifach C₁-C₄-alkylierte, wie z.B. methylierte, Derivate der vorher genannten Diamin-Verbindungen, wie 3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA), N,N-Diethylaminopropylamin, und N,N-Dimethylaminoethylamin.

[0047] Geeignete geradkettige "Polyamine" sind beispielsweise Dialkylentriamin, Trialkylentetramin, Tetraalkylenpentamin, Pentaalkylenhexamin, sowie die N-alkylsubstituierten Analoga davon, wie N-monoalkylierten und die N,N- oder N, N' -dialkylierten Alkylenpolyamine. Alkylen steht insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes C₁₋₇ oder C₁₋₄-Alkylen, wie oben definiert. Alkyl steht insbesondere für C₁₋₄-Alkyl gemäß obiger Definition.

[0048] Beispiele sind insbesondere Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylenetetramin, Tetrapropylenpentamin, Pentapropylenhexamin, Dibutylentriamin, Tributylentetramin, Tetrabutylpentamin, Pentabutylhexamin; sowie die N,N-Dialkylderivate davon, insbesondere die N,N-Di-C₁₋₄-alkylderivate davon. Als Beispiele können genannt werden: N,N-Dimethyldimethylentriamin, N,N-Diethyldimethylentriamin, N,N-Dipropyldimethylentriamin, N,N-Dimethyldiethylen-1,2-triamin, N,N-Diethyldiethylen-1,2-triamin, N,N-Dipropyldiethylen-1,2-triamin, N,N-Dimethyldipropylen-1,3-triamin (i.e. DMAPAPA), N,N-Diethyldipropylen-1,3-triamin, N,N-Dipropyldipropylen-1,3-triamin, N,N-Dimethyldibutyl-1,4-triamin, N,N-Diethyldibutyl-1,4-triamin, N,N-Dipropyldibutyl-1,4-triamin, N,N-Dimethyldipentyl-1,5-triamin, N,N-Diethyldipentyl-1,5-triamin, N,N-Dipropyldipentyl-1,5-triamin, N,N-Dimethyldihexyl-1,6-triamin, N,N-Diethyldihexyl-1,6-triamin und N,N-Dipropyldihexyl-1,6-triamin,

[0049] "Aromatische carbocyclischen Diamine" mit zwei primären Aminogruppen sind die di-aminosubstituierten Derivate von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Fluoren, Inden und Phenanthren.

[0050] "Aromatische oder nicht-aromatische heterocyclische Polyamine" mit zwei primären Aminogruppen sind die mit zwei Aminogruppen substituierten Derivate von folgenden Heterocyclen:

- 5- oder 6-gliedriges gesättigtes oder einfach ungesättigtes Heterocyclen, enthaltend ein bis zwei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder, z. B. Tetrahydrofuran, Pyrrolidin, Isoxazolidin, Isothiazolidin, Pyrazolidin, Oxazolidin, Thiazolidin, Imidazolidin, Piperidin, Piperidinyl, 1,3-Dioxan, Tetrahydropyran, Hexahydropyridazin, Hexahydropyrimidin, Piperazin;
- 5-gliedrige aromatische Heterocyclen, enthaltend neben Kohlenstoffatomen ein, zwei oder drei Stickstoffatome oder ein oder zwei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder, z. B. Furan, Thian, Pyrrol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol und 1,3,4-Triazol; Isoxazol, Isothiazol, Thiadiazol, Oxadiazol
- 6-gliedrige Heterocyclen enthaltend neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei bzw. ein, zwei oder drei Stickstoffatome als Ringglieder, z. B. Pyridinyl, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazinyl, 1,2,4-Triazin, 1,3,5-Triazin-2-yl;

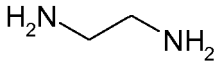
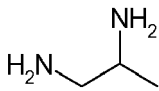
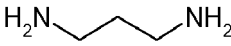
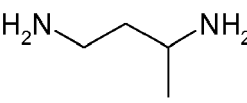
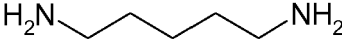
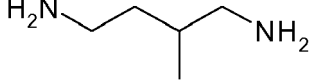
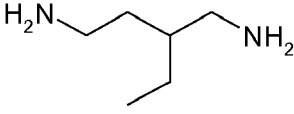
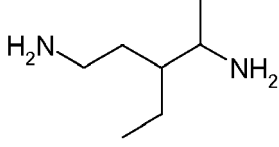
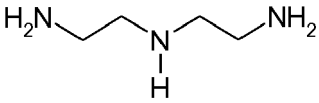
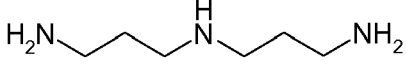
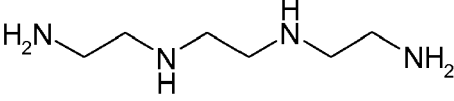
[0051] "Aromatische oder nichtaromatische Heterozyklen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe" sind beispielsweise die oben genannten N-Heterocyclen, welche an wenigstens einem Ring-N-Atom aminoalkyliert sind, und insbesondere eine Amino-C₁₋₄-alkylgruppe tragen.

[0052] "Aromatischen oder nichtaromatischen Heterozyklen mit einer tertiären Aminogruppe und einer Hydroxyalkylgruppe" sind beispielsweise die oben genannten N-Heterocyclen, welche an wenigstens einem Ring-N-Atom hydroxyalkyliert sind, und insbesondere eine Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe tragen.

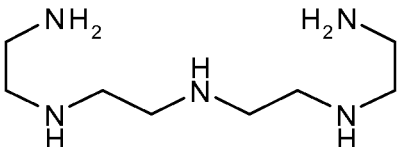
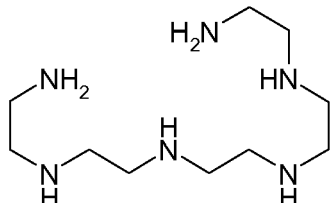
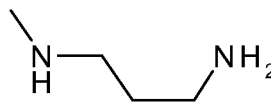
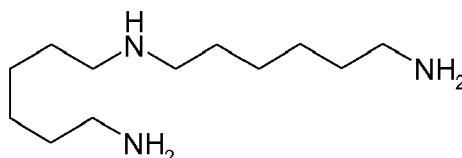
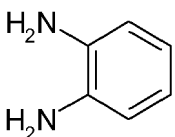
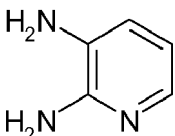
[0053] Folgende Gruppen einzelner Verbindungsklassen quaternisierbarer Stickstoffverbindungen seien insbesondere genannt:

Gruppe 1:

[0054]

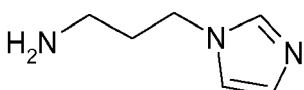
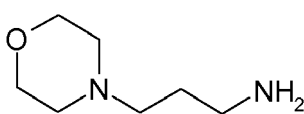
NAME	FORMEL
<i>Diamine mit primärem zweiten N-Atom</i>	
Ethylendiamin	
1,2-Propylendiamin	
1,3-Propylendiamin	
Isomere Butylendiamine, wie z.B.	
1,5-Pentylendiamin	
Isomere Pentandiamine, wie z.B.	
Isomere Hexandiamine, wie z.B.	
Isomere Heptandiamine, wie z.B.	
<i>Di- und Polyamine mit sekundärem zweiten N-Atom</i>	
Diethylentriamin (DETA)	
Dipropylentriamin (DPTA), 3,3'-Iminobis(N,N-dimethylpropylamin)	
Triethyltetramin (TETA)	

(fortgesetzt)

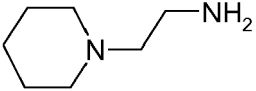
Di-und Polyamine mit sekundärem zweiten N-Atom	
5 Tetraethylenpentamin (TEPA)	
10 Pentaethylenhexamin	
15 N-Methyl-3-amino-1-propylamin	
20 Bisexamethylentriamin	
Aromaten	
30 Diaminobenzole, wie z.B.	
35 Diaminopyridine, wie z.B.	

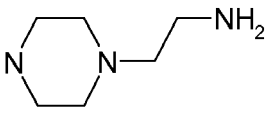
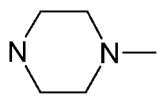
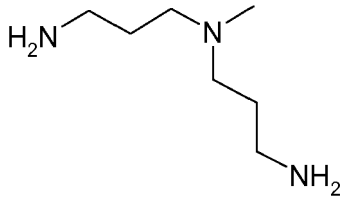
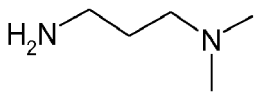
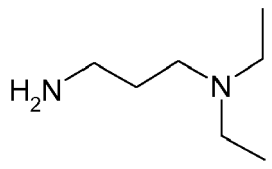
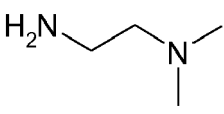
Gruppe 2:

[0055]

NAME	FORMEL
Heterozyklen	
50 1-(3-Aminopropyl)imidazol	
55 4-(3-Aminopropyl)-morpholin	

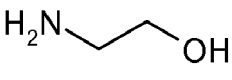
(fortgesetzt)

NAME	FORMEL
Heterozyklen	
1-(2-Aminoethylpiperidin)	

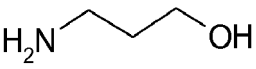
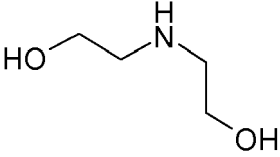
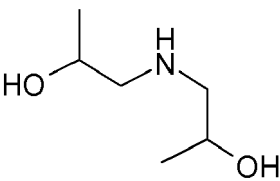
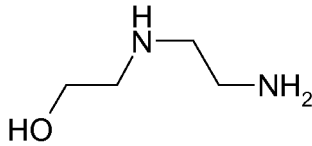
2-(1-Piperazinyl)ethylamin (AEP)	
N-Methylpiperazin	
Amine mit tertiärem zweiten N-Atom	
3,3-Diamino-N-methyldipropylamin	
3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA)	
N,N-Diethylaminopropylamin	
N,N-Dimethylaminoethylamin	

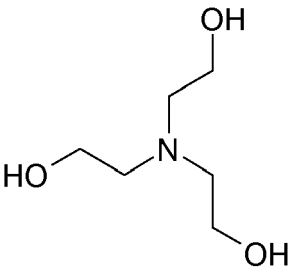
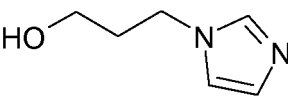
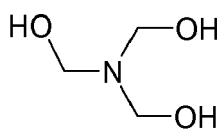
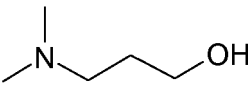
Gruppe 3:

[0056]

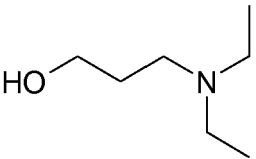
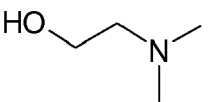
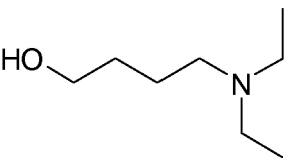
NAME	FORMEL
Alkohole mit primärem und sekundärem Amin	
Ethanolamin	

(fortgesetzt)

NAME	FORMEL
Alkohole mit primärem und sekundärem Amin	
3-Hydroxy-1-propylamin	
Diethanolamin	
Diisopropanolamin	
N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamin	

Alkohole mit tertiärem Amin	
Triethanolamin, (2,2',2''-Nitrilotriethanol)	
1-(3-Hydroxypropyl)imidazol	
Tris(hydroxymethyl)amin	
3-Dimethylamino-1-propanol	

(fortgesetzt)

Alkohole mit tertiärem Amin	
3-Diethylamino-1-propanol	
2-Dimethylamino-1-ethanol	
4-Diethylamino-1-butanol	

A6) Herstellung erfindungsgemäßer Additive:

a) Reaktion mit Sauerstoff oder Stickstoffgruppe:

[0057] Die Umsetzung der Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure-Verbindung mit der quaternisierbaren Stickstoffverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung kann unter thermisch kontrollierten Bedingungen erfolgen, so dass im wesentlichen keine Kondensationsreaktion erfolgt. Insbesondere ist dann keine Bildung von Reaktionswasser zu beobachten. Insbesondere erfolgt eine derartige Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80, insbesondere 20 bis 60 oder 30 bis 50 °C. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 1 Minute bis zu etwa 10 Stunden liegen. Der Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 2 atm Druck, insbesondere aber etwa bei Normaldruck erfolgen. Beispielsweise ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig

[0058] Insbesondere kann die Reaktion auch unter erhöhten, eine Kondensation begünstigenden Temperaturen, z. B. im Bereich von oder 90 bis 100 °C oder 100 bis 170 °C erfolgen. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 1 Minute bis zu etwa 10 Stunden liegen. Der Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 2 atm Druck, insbesondere aber etwa bei Normaldruck erfolgen.

[0059] Die Reaktanden werden insbesondere in etwa äquimolaren Mengen vorgelegt, gegebenenfalls ist ein geringer, z. B. 0,05 bis 0,5-facher, wie z.B. 0,1 bis 0,3 facher, molarer Überschuss der Polycarbonsäureverbindung wünschenswert. Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten inerten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, vorgelegt werden. Typischen Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol. Das Lösungsmittel kann beispielsweise auch dazu dienen, Kondensationswasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Insbesondere werden die Reaktionen aber ohne Lösungsmittel durchgeführt.

[0060] Das so gebildete Reaktionsprodukt 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

[0061] Die Quaternisierung gemäß Reaktionsschritt (b) wird nun in an sich bekannter Weise durchgeführt

[0062] Zur Durchführung der Quaternisierung versetzt man das Reaktionsprodukt oder Reaktionsgemisch aus Stufe a) mit wenigstens einer Verbindung obiger Formel 1 oder 2, 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 2,0, 0,2 bis 1,5, oder 0,5 bis 1,25 Äquivalente, an Quaternisierungsmittel einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd äquimolare Anteile der Verbindung eingesetzt, um eine tertiäre Amingruppe zu quaternisieren. Entsprechend höhere Einsatzmengen sind erforderlich, um eine sekundäre oder primäre Amingruppe zu quaternisieren.

[0063] Man arbeitet hierbei typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 180°C, wie z.B. 90 bis 160 °C oder 100 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 oder 1,5 bis 3 bar Druck, insbesondere aber etwa bei Normaldruck erfolgen.

[0064] Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten inerten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Quaternisierung 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. Die Quaternisierung kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden

[0065] Zur Durchführung der Quaternisierung kann die Zugabe katalytisch wirksamer Mengen einer Säure zweckmäßig sein. Bevorzugt sind dabei aliphatische Monocarbonsäuren, wie z.B. C₁-C₁₈- Monocarbonsäuren wie insbesondere Laurinsäure, Isononansäure oder Neodecansäure. Die Quaternisierung kann auch in Anwesenheit einer Lewis-Säure durchgeführt werden. Die Quaternisierung kann aber auch in Abwesenheit jeglicher Säure durchgeführt werden.

c) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

[0066] Das so gebildete Reaktionsendprodukt kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel kann entfernt werden. Um die weitere Prozessierbarkeit der Produkte zu verbessern kann aber auch nach der Reaktion Lösungsmittel zugesetzt werden, wie z.B. Lösungsmittel der Solvesso Reihe, 2-Ethylhexanol, oder im wesentlichen aliphatische Lösungsmittel. 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.

B) Weitere Additivkomponenten

[0067] Der mit dem erfindungsgemäßen quaternisierten Additiv additivierte Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieselmotorkraftstoff.

[0068] Der Kraftstoff kann weitere übliche Additive zur Wirksamkeitsverbesserung und/oder Verschleißunterdrückung enthalten.

[0069] Im Falle von Dieselmotorkraftstoffen 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.

[0070] 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.

[0071] Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:

B1) Detergens-Additive

[0072] 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-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(Dg) Carbonsäureesterguppen;

(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.

[0073] 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 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.

[0074] 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, Triethyltetramin 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 β - und γ -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.

[0075] 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.

[0076] 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.

[0077] 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. α , β -Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobuten) dar.

[0078] 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.

[0079] 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.

[0080] 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)buten-aminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0081] Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆-bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁-bis C₃₀-Alkylcyclo-hexanolen oder C₁-bis C₃₀-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 Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0082] Carbonsäureestergruppen (Dg) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100 °C, 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 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.

[0083] 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 Detergensadditiv im Sinne der vorliegenden Erfindung 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, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin, welche eine Imidstruktur aufweisen.

[0084] 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, Triethylentetramin, 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.

[0085] 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

[0086] 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 Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500 °C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

[0087] 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.

[0088] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0089] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy- C_2 -bis C_4 -alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, 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} -Alkyl-cyclohexanolen 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 der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly- C_2 - bis C_6 -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.

[0090] 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 Tricarbon-säuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Iso-tridecanols, z. B. Di-(n- oder Isotridecyl)phthalat.

[0091] 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.

[0092] 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_3 - bis C_6 -Alkylenoxideinheiten, z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtlimittierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C_6 - bis C_{18} -Alkylrest steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C_6 - bis C_{18} -Alkoholen mit C_3 - bis C_6 -Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C_6 - C_{18} -Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, 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_3 - bis C_6 -Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylenoxid, Butylenoxid, wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders bevorzugt sind hierunter C_3 - bis C_4 -Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

[0093] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913 beschrieben sind.

[0094] Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

[0095] 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 zugesetzt.

B3) Kaltfließverbesserer

[0096] 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 müssen sie eine ausreichende Öllöslichkeit aufweisen. Insbesondere kommen hierfür die üblicherweise bei Mitteldestillaten aus fossilem Ursprung, also bei üblichen mineralischen Dieseldieselkraftstoffen, eingesetzten Kaltfließverbesserer ("middle distillate flow improvers", "MDFI") in Betracht. Jedoch können auch organische Verbindungen verwendet werden, 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 aber auch Mischungen aus als MDFI wirksamen und/oder als WASA wirksamen und/oder als Nukleatoren wirksamen organischen Verbindungen eingesetzt werden.

[0097] Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

- (K1) Copolymeren eines C₂- bis C₄₀-Olefins mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
 (K2) Kammpolymeren;
 (K3) Polyoxyalkylenen;
 (K4) polaren Stickstoffverbindungen;
 (K5) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten; und
 (K6) Poly(meth)acrylsäureestern.

[0098] 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.

[0099] Geeignete C₂- bis C₄₀-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 (α -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α -Olefine, besonders bevorzugt α -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und vor allem Ethylen.

[0100] Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

[0101] Werden weitere Olefine mit einpolymerisiert, sind dies vorzugsweise höhermolekulare als das oben genannte C₂- bis C₄₀-Olefin-Basismonomere. Setzt man beispielsweise als Olefin-Basismonomer Ethylen oder Propen ein, eignen sich als weitere Olefine insbesondere C₁₀- bis C₄₀- α -Olefine. Weitere Olefine werden in den meisten Fällen nur dann mit einpolymerisiert, wenn auch Monomere mit Carbonsäureester-Funktionen eingesetzt werden.

[0102] Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit C₁- bis C₂₀-Alkanolen, insbesondere C₁- bis C₁₀-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.

[0103] Geeignete Carbonsäurealkenylester sind beispielsweise C₂- bis C₁₄-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 α -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das α -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

[0104] Beispiele für geeignete Carbonsäurealkenylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, 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").

[0105] Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

[0106] 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.

[0107] Auch Terpolymere aus einem C₂- bis C₄₀- α -Olefin, einem C₁- bis C₂₀-Alkylester einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und einem C₂- bis C₁₄-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.

[0108] 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 C₂- bis C₄₀-Basis-Olefinen.

[0109] 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.

[0110] Typische Kammpolymere der Komponente (K2) sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem α -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 α -Olefinen und veresterten Comonomeren, beispielsweise veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid oder veresterte Copolymere von Styrol und Fumarsäure. Geeignete Kammpolymere können auch Poly-

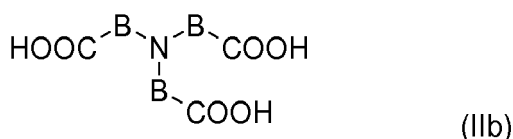
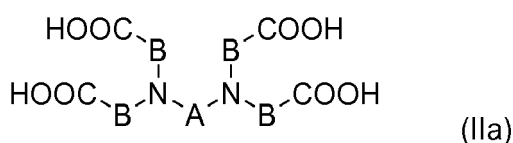
fumarate oder Polymaleinate sein. Außerdem sind Homo- und Copolymere von Vinylethern geeignete Kammpolymere. Als Komponente der Klasse (K2) geeignete Kammpolymere sind beispielsweise auch solche, die in der WO 2004/035715 und in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974)" beschrieben sind. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet.

[0111] 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 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure geeignet.

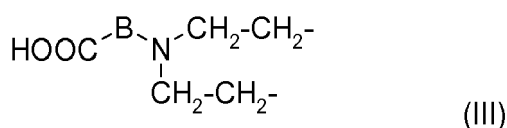
[0112] Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel $>NR^7$, worin 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.

[0113] Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbon-säuren) mit primären oder sekundären Aminen. Die diesem Umsetzungsprodukt zugrundeliegenden mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) enthalten vorzugsweise mindestens 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.

[0114] 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



[0115] 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 C₁- bis C₁₉-Alkylengruppe bezeichnet. Die Verbindungen der allgemeinen Formel IIa und IIb weisen insbesondere die Eigenschaften eines WASA auf.

[0116] 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.

[0117] Geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₆-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.

[0118] C₁- bis C₁₉-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.

[0119] 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.

[0120] Meist sind diese den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (K4) zugrundeliegenden Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel HN(R⁸)₂ auf, in der die beiden Variablen R⁸ unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C₁₀- bis C₃₀-Alkylreste, insbesondere C₁₄- bis C₂₄-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 R⁸ gleich.

[0121] 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.

[0122] 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.

[0123] 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.

[0124] 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.

[0125] Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K5) geeignete Sulfocarbonsäuren, Sulfonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise die öllöslichen Carbonsäureamide und Carbonsäureester von ortho-Sulfobenzoesäure, in denen die Sulfonsäurefunktion als Sulfonat mit alkylsubstituierten Ammoniumkationen vorliegt, wie sie in der EP-A 261 957 beschrieben werden.

[0126] 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 C₁₄- und C₁₅-Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

[0127] Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieseldieselkraftstoff 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

[0128] 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

[0129] 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

[0130] 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-Butylphenolethoxylat oder tert-Pentylphenolethoxylat, Fettsäuren, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.

B7) Dehazer

[0131] Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antischaummittel

[0132] 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).

B9) Cetanzahlverbesserer

[0133] Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

B10) Antioxidantien

[0134] 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.

B11) Metalldeaktivatoren

[0135] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propandiamin.

B12) Lösungsmittel

[0136] 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 Dieselmotortreibstoff.

C) Kraftstoffe

[0137] Das erfindungsgemäße 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. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv in Mitteldestillat-Kraftstoffen, insbesondere Dieselmotoren, eingesetzt.

[0138] Gegenstand der vorliegenden Erfindung 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 erfindungsgemäßen 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.

[0139] 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.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen mineralischen Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselmotoren 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. Dieselmotoren mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0140] Die Qualitäten der Heizöle und Dieselmotoren 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.).

[0141] Das erfindungsgemäße 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 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.

[0142] 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 C₁- bis C₄-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").

[0143] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselmotoren 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.

[0144] 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.

[0145] Das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv eignet sich insbesondere als Kraftstoffzusatz in Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere in Dieselmotoren, zur Überwindung der eingangs geschilderten Probleme bei direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem bei solchen mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

[0146] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben:

Experimenteller Teil:

A. Allgemeine Testmethoden

Motorentest

b1) XUD9 Test - Bestimmung der Flow Restriction

[0147] Die Durchführung erfolgt nach den Standardbestimmungen gemäß CEC F-23-1-01.

b2) DW10 Test - Bestimmung des Leistungsverlusts durch Injektorablagerungen im Common Rail Dieselmotor

[0148] Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf die Performance von direkteinspritzenden Dieselmotoren wurde der Leistungsverlust (powerloss) in Anlehnung an die offizielle Testmethode CEC F-098-08 bestimmt. Der Leistungsverlust ist ein direktes Maß für Bildung von Ablagerungen in den Injektoren.

[0149] Verwendet wurde ein direkteinspritzender Dieselmotor mit Common-Rail-System gemäß Testmethoden CEC F-098-08. Als Kraftstoff wurde ein handelsüblicher Dieseldieselkraftstoff 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-Didodecanoatlösung zugesetzt.

B. Herstellungsbeispiele:

Verwendete Reaktanden:

[0150] PIBSA: Hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und PIB 1000 in bekannter Weise. Für die folgenden erfindungsgemäßen Herstellungsbeispiele und Vergleichsbeispiele wurden Qualitäten mit Verseifungszahlen im Bereich von 84-95 mg KOH/g verwendet. Dabei wurde DMAPA mit der jeweiligen PIBSA-Qualität im Molverhältnis 1:1 entsprechend der Verseifungszahl eingesetzt. Die verwendeten PIBSA-Qualitäten hatten Bismaleinierungsgrade (BMG) von kleiner 15 %.

DMAPA:	M = 102,18
Methylsalicylat:	M = 152,14
Dimethylphthalat:	M = 194,19
Dimethyloxalat:	M = 118,09
Dimethylsulfat:	M = 126,13
Dimethylcarbonat	M = 90,08

Herstellungsbeispiel 1: Synthese eines erfindungsgemäßen quaternisierten Succinimids (PIBSA/DMAPA/Dimethylphthalat)

[0151] Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (1659 g) wird Solvent Naphta Heavy (SNH, Exxon Mobil, CAS64742-95-5) (1220 g) gelöst und 3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA; 153 g) wird zugegeben. Die Reaktionslösung wird 8 h bei 170°C gerührt, wobei gebildetes Kondensationswasser kontinuierlich abdestilliert wird. Man erhält das PIBSA-DMAPA-Succinimid als Lösung in Solvent Naphta Heavy (TBN 0,557 mmol/g).

[0152] Ein Teil dieser Lösung des PIBSA-DMAPA-Succinimids (181 g) wird Phthalsäuredimethylester (19,4 g) gegeben und die erhaltene Reaktionslösung wird für 11 h bei 120°C und anschliessend für 24 h bei 150°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man als Produkt das Ammoniumcarboxylat als Lösung in Solvent Naphta Heavy. ¹H-NMR-Analyse bestätigt die Quaternierung.

Herstellungsbeispiel 2: Synthese eines erfindungsgemäßen quaternisierten Succinimids (PIBSA/DMAPA/Methylsalicylat)

[0153] Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (PIBSA; 2198 g) wird auf 110°C erhitzt und 3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA; 182 g) wird innerhalb von 40 min. zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 140°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf 170°C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei 28 g Destillat aufgefangen werden. Man erhält das PIBSA-DMAPA-Succinimid als zähes Öl (TBN 0,735 mmol/g).

[0154] Ein Gemisch dieses PIBSA-DMAPA-Succinimids (284,5 g), Methylsalicylat (65,5 g) und 3,3,5 Trimethylheptansäure (Fa. BASF) (0,75 g) wird auf 140-150°C erhitzt und das Reaktionsgemisch wird 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man als Produkt das Ammoniumsalicylat als zähes Öl. ¹H-NMR-Analyse bestätigt die Quaternierung. Durch Zugabe von Pilot 900 Öl, Petrochem Carless Ltd., wird der Wirkstoffgehalt der Lösung auf 50 Gew. % eingestellt.

Herstellungsbeispiel 3: Synthese eines erfindungsgemäßen quaternisierten Succinimids (PIBSA/DMAPA/Dimethyloxalat)

[0155] Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (PIBSA; 2198 g) wird auf 110°C erhitzt und 3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA; 182 g) wird innerhalb von 40 min. zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 140°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf 170°C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei 28 g Destillat aufgefangen

werden. Man erhält das PIBSA-DMAPA-Succinimid als zähes Öl (TBN 0,735 mmol/g).

[0156] Ein Gemisch dieses PIBSA-DMAPA-Succinimids (211 g), Dimethyloxalat (34,5 g) und Laurinsäure (4,9 g) wird auf 120°C erhitzt und anschließend für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Überschüssiges Dimethyloxalat wird am Rotationsverdampfer im Vakuum ($p = 5$ mbar) bei 120°C entfernt. Man erhält als Produkt das Ammoniummethyloxalat als zähes Öl. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestätigt die Quaternierung.

[0157] Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurden die Beispiele 2 und 4 aus der WO 2006/135881 nachgearbeitet.

Herstellungsbeispiel 4: Synthese eines bekannten quaternisierten Succinimids (Vergleichsbeispiel) (Beispiel 2 aus der WO 2006/135881)

[0158] Eine Lösung von PIBSA (420,2 g) in Pilot 900 Öl (Petrochem Carless Ltd., (51,3 g) wird vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Innerhalb von 50 Minuten wird DMAPA (31,4 g) zudosiert, wobei eine leicht exotherme Reaktion beobachtet wird. Innerhalb von 80 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf 150°C erwärmt und der Ansatz anschließend 3 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei das entstehende Reaktionswasser abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man das PIBSA-DMAPA-Succinimid als Lösung in Pilot 900 Öl (TBN 0,62 mmol/g).

[0159] Ein Teil des so erhaltenen PIBSA-DMAPA-Succinimids als Lösung in Pilot 900 Öl, Petrochem Carless Ltd., (354 g) wird vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Dimethylsulfat (26,3 g) wird zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur auf 112°C steigt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 3 h bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man das quaternisierte PIBSA-DMAPA-Succinimid als Lösung in Pilot 900 Öl. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestätigte die Quaternierung. Der Austrag wurde durch Zugabe von Pilot 900 Öl auf einen Wirkstoffgehalt von 50 Gew. % eingestellt.

Herstellungsbeispiel 5: Synthese eines bekannten quaternisierten Succinimids (Vergleichsbeispiel) (Beispiel 4 aus der WO 2006/135881)

[0160] Eine Lösung von PIBSA (420,2 g) in Pilot 900 Öl (Petrochem Carless Ltd., (51,3 g) wird vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Innerhalb von 50 Minuten wird DMAPA (31,4 g) zudosiert, wobei eine leicht exotherme Reaktion beobachtet wird. Innerhalb von 80 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf 150°C erwärmt und der Ansatz anschließend 3 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei das entstehende Reaktionswasser abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man das PIBSA-DMAPA-Succinimid als Lösung in Pilot 900 Öl (TBN 0,62 mmol/g).

[0161] Ein Teil des so erhaltenen PIBSA-DMAPA-Succinimids als Lösung in Pilot 900 Öl, Petrochem Carless Ltd., (130 g), Dimethylcarbonat (20 g) und Methanol (17,4) werden in einen Autoklaven gefüllt, mit Stickstoff inertisiert und ein Vordruck von 1,3 bar eingestellt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Eigendruck zuerst 1 h bei 90°C, dann 24 h bei 140°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Autoklav entspannt und der Inhalt mit wenig Toluol als Lösungsmittel vollständig ausgespült. Alle niedrig siedenden Bestandteile werden anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt und man erhält das quaternisierte PIBSA-DMAPA-Succinimid als Lösung in Pilot 900 Öl. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestätigte die teilweise Quaternierung. Der Austrag wird durch Zugabe von Pilot 900 Öl auf einen Wirkstoffgehalt von 50 Gew.% eingestellt.

C. Anwendungsbeispiele:

[0162] In den folgenden Anwendungsbeispielen werden die Additive entweder als Reinsubstanz (so wie in obigen Herstellungsbeispielen synthetisiert) oder in Form eines Additiv-Paketes eingesetzt.

M1 : Additiv gemäß Herstellungsbeispiel 2 (Erfindung, mit Methylsalicylat quaterniert)

M2 : Additiv gemäß Herstellungsbeispiel 4 (Vergleich, mit Dimethylsulfat quaterniert)

M3 : Additiv gemäß Herstellungsbeispiel 5 (Vergleich, mit Dimethylcarbonat quaterniert)

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

a) XUD9 Tests

[0163] Verwendeter Kraftstoff: RF-06-03 (Referenzdiesel, Haltermann Products, Hamburg) Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

EP 2 540 808 A1

Tabelle 1: XUD9 Tests

Bsp.	Bezeichnung	Dosierung gem. Herstellungs- beispiel[mg/kg]	Flow restriction 0,1 mm Nadelhub [%]
#1	M1, gemäß Herstellungsbeispiel 2	30	10.7
#2	M2, gemäß Herstellungsbeispiel 4	30	48.5
#3	M3, gemäß Herstellungsbeispiel 5	30	20.8

[0164] Es zeigte sich, dass das erfindungsgemäße Additiv M1 bei gleicher Dosierung eine gegenüber dem Stand der Technik (M2, M3) verbesserte Wirkung aufweist.

b) DW10 Test

[0165] Zur Untersuchung des Einflusses der erfindungsgemäßen Verbindung auf die Performance von direkteinspritzenden Dieselmotoren wurde der Leistungsverlust (powerloss) in Anlehnung an die offizielle Testmethode CEC F-98-08 bestimmt. Der Leistungsverlust ist ein direktes Maß für Bildung von Ablagerungen in den Injektoren. Verwendet wurde ein gebräuchlicher direkteinspritzender Dieselmotor mit Common-Rail-System.

[0166] Als Kraftstoff wurde ein handelsüblicher Dieselmotor 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.

[0167] Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Bestimmungen des relativen Leistungsverlustes (Powerloss) bei 4000 rpm nach 12 Stunden Dauerbetrieb ohne Unterbrechung. Der Wert P0 gibt dabei die Leistung nach 10 Minuten und der Wert Pend die Leistung am Ende der Messung an:

[0168] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse des DW10 Tests

Additiv	Dosis [mg/kg]	Zeit [h]	P0 [KW]	Pend [KW]	Powerloss
Grundwert	0	12	99.3	94.3	5.0%
M1, gemäß Herstellungsbeispiel 2	160	12	98.7	97.4	1.32%
M2, gemäß Herstellungsbeispiel 4	160	12	99	98.1	0.9 %
M3, gemäß Herstellungsbeispiel 5	160	12	98.1	95.7	2.4 %

[0169] Dabei zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Additiv M1 eine gegenüber dem Grundwert verbesserte Wirkung aufweist und zumindest gegenüber dem Beispiel M3 eine verbesserte Wirkung aufweist.

Anwendungsbeispiel 2: Bestimmung der Löslichkeitseigenschaften

[0170] Zur Bestimmung der Löslichkeitseigenschaften wurden folgende Additivpakete hergestellt und getestet:

M 4 (Erfindung)

[0171]

Substanz	Gehalt [ppm]
Additiv gem. Herstellungsbeispiel 2	80,00
Dehazer, kommerziell	3,00
Antischaum, Silicon based, kommerziell	6,00
Pilot 900	80,00

EP 2 540 808 A1

(fortgesetzt)

Substanz	Gehalt [ppm]
Solvent Naphta Heavy	80,00
Gesamt	249,00

M 5 (Vergleich, Dimethylsulfat)

[0172]

Substanz	Gehalt [ppm]
Additiv gem. Herstellungsbeispiel 4	160,00
Dehazer, kommerziell	3,00
Antifoam, Silicon based, kommerziell	6,00
Solvent Naphta Heavy	420,00
Gesamt	589,00

M 6 (Vergleich, Dimethylcarbonat)

[0173]

Substanz	Gehalt [ppm]
Additiv gem. Herstellungsbeispiel 5	160,00
Dehazer (kommerziell)	3,00
Antifoam, Silicon based, kommerziell	6,00
Solvent Naphta Heavy	150,00
Gesamt	319,00

[0174] Das Ergebnis der Löslichkeitsversuche ist in folgender Tabelle zusammengefasst: Es wird die minimal notwendige Menge an Lösungsmittel (Solvent Naphtha Heavy) angegeben, um bei sonst identischen Mengen Aktivsubstanz, Pilot 900, Antischaum, Dehazer bei Raumtemperatur ein homogenes, klares Dieselpackage-Paket zu erhalten.

Tabelle 3: Ermittlung des Lösungsmittelbedarfes

Additiv	Additiv-Paket	Minimal notwendige Lösungsmittelmenge für ein homogenes Paket
PIBSA-DMAPA-Imid-Methylsalicylat	M4	32 %
PIBSA-DMAPA-Imid-Dimethylsulfat	M5	71%
PIBSA-DMAPA-Imid-Dimethylcarbonat	M6	47%

[0175] Überraschenderweise zeigte sich, dass das Additiv gemäß Herstellungsbeispiel 2 die besten Löslichkeitseigenschaften aufweist, also am wenigsten Lösungsmittel erfordert.

[0176] Auf die Offenbarung der hierin zitierten Druckschriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

Patentansprüche

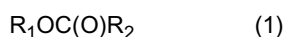
1. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraftstoffs einen Anteil wenigstens eines quaternisierten Stickstoffverbindungs-Reaktionsprodukts, oder eine aus dem Reaktionspro-

dukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch

- a) Umsetzung einer hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindung, mit einer Verbindung umfassend wenigstens eine mit der Polycarbonsäure reaktiven, insbesondere addierbaren oder kondensierbaren, Sauerstoff- oder Stickstoffgruppe sowie enthaltend wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe, wobei man eine quaternisierbaren hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindung erhält, und
b) deren anschließende Umsetzung mit einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternisierungsmittel der Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure, insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure, oder einer aliphatischen Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, ist.

2. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraftstoffs einen Anteil wenigstens eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder eine aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung einer quaternisierbaren hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe mit einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternisierungsmittel der Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure, insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure, oder einer aliphatischen Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure ist.

3. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Quaternisierungsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel 1 ist



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 , $C(O)OR_3$, und $R_1OC(O)-$, worin R_1 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und R_3 für H oder R_1 steht.

4. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei das Quaternisierungsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel 2 ist



worin

R_1 und R_{1a} unabhängig voneinander für einen Niedrigalkylrest steht und

A für Hydrocarbylen, wie insbesondere Alkylen oder Alkenylen, steht.

5. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die quaternisierte Stickstoffverbindung ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000 insbesondere 800 bis 3000 oder 900 bis 1500 aufweist.

6. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter Alkylsalicylaten, Dialkylphthalaten und Dialkyloxalaten.

7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die mit der Polycarbonsäure reaktive, insbesondere addierbare oder kondensierbare, eine Sauerstoff- oder Stickstoffgruppe sowie wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe enthaltende Verbindung ausgewählt ist unter

- a) Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe
b) geradkettigen oder verzweigtem, cyclischen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromatischen Polyaminen mit wenigstens einer primären oder sekundären Aminogruppe und mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe;

c) Piperazinen.

8. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die mit Verbindung ausgewählt ist unter

- 5 a) Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären oder tertiären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären oder tertiären Diaminen.
b) geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer sekundären Aminogruppe; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer tertiären Aminogruppe; aromatischen carbo-cyclischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen heterocyclischen Polyaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen oder nichtaromatischen Heterozyklen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe.

9. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ausgewählt unter Dieseldieselkraftstoffen, Biodieseldieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

10. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäureverbindung eine Polyisobutenylbersteinsäure oder ein Anhydrid davon ist, wobei diese einen Bismaleinierungsgrad von weniger als 20%, wie z.B. 19, 18, 17, 16%, 15% oder weniger als 15%, wie z.B. 14, 13, 12 oder 11 %, insbesondere 10% oder weniger als 10%, wie z.B. 2 bis 9, oder 3 bis 7 %, aufweist.

11. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.

12. Verfahren zur Herstellung einer quaternisierter Stickstoffverbindung nach Anspruch 11, umfassend die Umsetzung einer quaternisierbaren hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäureverbindung, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternisierungsmittel der Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure, insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure, oder einer aliphatischen Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, ist.

13. Verwendung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Anspruch 11 oder hergestellt nach Anspruch 12 als Kraftstoffadditiv.

14. Verwendung nach Anspruch 13 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.

15. Verwendung nach Anspruch 13 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren .

16. Verwendung nach Anspruch 13 als Dieseldieselkraftstoffadditiv, insbesondere als Kaltfließverbesserer, als Wachs-Anti-Settling Additiv (WASA) oder als Additiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder von Ventilkleben in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen .

17. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven, insbesondere Dieseldieselkraftstoffadditiven, wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Anspruch 11 oder hergestellt nach Anspruch 12.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 17 1763

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	WO 2011/141731 A1 (INNOSPEC LTD [GB]; BURGESS VINCE [GB]; REID JACQUELINE [GB]; MULQUEEN) 17. November 2011 (2011-11-17) * Seite 5, Zeile 30 - Zeile 32; Ansprüche 1,3-8,11-16; Beispiele 1-5,10-21,23-25; Tabellen 2,4,6,7,9,10 * * Seite 6, Zeile 1 - Zeile 6 * * Seite 17, Zeile 20 - Zeile 24 * * Seite 28, Zeile 35 - Seite 29, Zeile 18 * -----	1-13,15,17	INV. C10L1/2383 C10L1/238 C10L1/22 C10L1/222 C10L1/232 C10L10/00 C10L1/14 C10L10/18 C10L10/14
E	WO 2011/095819 A1 (INNOSPEC LTD [GB]; REID JACQUELINE [GB]; BURGESS VINCE [GB]; MULQUEEN) 11. August 2011 (2011-08-11) * Seite 1 - Seite 2; Ansprüche 1,3-9,12-17; Abbildungen 1-10; Beispiele 1,2,5-11,13-21,23,24; Tabellen 1,3,4 * * Seite 6, Zeile 16 - Zeile 18 * * Seite 6, Zeile 28 - Zeile 29 * * Seite 8, Zeile 21 - Zeile 38 * * Seite 9, Zeile 15 - Zeile 18 * -----	1-9,11-14,16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X,D	US 4 248 719 A (CHAFETZ HARRY ET AL) 3. Februar 1981 (1981-02-03) * Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 62; Ansprüche 1-3; Beispiele 1-6 * -----	11,12	C10L
A,D	WO 2006/135881 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; BARTON WILLIAM [GB]; DAVIES MARK C [GB]; MORETON D) 21. Dezember 2006 (2006-12-21) * Seite 4, Zeile 5 - Seite 5, Zeile 12; Ansprüche 1-5; Beispiele A,1-4; Tabellen 1,2,5 * * Seite 1, Zeile 9 - Zeile 12 * * Seite 15, Zeile 10 - Zeile 21 * * Seite 16, Zeile 22 - Zeile 32 * ----- -/--	1-17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. Januar 2012	Prüfer de La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 17 1763

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	US 4 171 959 A (VARTANIAN PAUL F [US]) 23. Oktober 1979 (1979-10-23) * Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 19; Ansprüche 1-13 *	1-13, 15, 17	
A	WO 87/03003 A1 (LUBRIZOL CORP [US]) 21. Mai 1987 (1987-05-21) * Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1, 3-11, 14-27, 35, 36, 38-47, 50-78, 81-93, 97-117; Beispiele 6-A, 13-A, 15-A, 16-A * * Seite 5, Absatz 2 * * Seite 9, Absatz 3 * * Seite 13, Absatz 3 * * Seite 14, Absatz 3 - Seite 15, Absatz 1 * * Seite 18, Absatz 4 - Seite 20, Absatz 1 * * Seite 25, Absatz 2 - Absatz 3 * * Seite 42, Absatz 2 - Seite 43, Absatz 2 * * Seite 22, Absatz 5 - Seite 23, Absatz 3 * * Seite 27, Absatz 1 - Absatz 2 * -----	1-9, 11-13, 15, 17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. Januar 2012	
		Prüfer de La Morinerie, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 17 1763

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011141731 A1	17-11-2011	KEINE	
WO 2011095819 A1	11-08-2011	KEINE	
US 4248719 A	03-02-1981	KEINE	
WO 2006135881 A2	21-12-2006	AU 2006257823 A1	21-12-2006
		BR PI0611987 A2	13-10-2010
		CA 2611306 A1	21-12-2006
		CN 101198678 A	11-06-2008
		CN 102174340 A	07-09-2011
		EP 1896555 A2	12-03-2008
		JP 2008544043 A	04-12-2008
		KR 20080021138 A	06-03-2008
		US 2008307698 A1	18-12-2008
		US 2010257779 A1	14-10-2010
		WO 2006135881 A2	21-12-2006
US 4171959 A	23-10-1979	KEINE	
WO 8703003 A1	21-05-1987	AR 243591 A1	31-08-1993
		AT 111508 T	15-09-1994
		AU 600691 B2	23-08-1990
		AU 6732487 A	02-06-1987
		BR 8606981 A	03-11-1987
		CA 1311921 C	29-12-1992
		CN 86107612 A	17-06-1987
		DE 3650070 D1	20-10-1994
		EP 0244476 A1	11-11-1987
		ES 2001318 A6	01-05-1988
		IN 168045 A1	26-01-1991
		JP S63502036 A	11-08-1988
		MX 166404 B	07-01-1993
		NZ 218160 A	29-01-1990
		US 4780111 A	25-10-1988
		WO 8703003 A1	21-05-1987
		ZA 8608358 A	24-06-1987

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 Patentedokumente

- US 4248719 A [0009]
- US 4171959 A [0010]
- EP 2033945 A [0011]
- WO 2006135881 A [0012] [0013] [0019] [0157]
- US 5883196 A [0022] [0023]
- DE 4319672 [0035]
- WO 2008138836 A [0035]
- EP 244616 A [0074]
- WO 9424231 A [0074]
- WO 9703946 A [0075]
- DE 19620262 A [0076]
- WO 9603367 A [0077]
- WO 9603479 A [0077]
- EP 476485 A [0078]
- EP 307815 A [0079]
- WO 8701126 A [0079]
- EP 639632 A [0080]
- EP 310875 A [0081] [0089]
- EP 356725 A [0081] [0089]
- EP 700985 A [0081] [0089]
- US 4877416 A [0081] [0089]
- DE 3838918 A [0082] [0090]
- EP 831141 A [0084]
- DE 3826608 A [0091]
- DE 4142241 A [0091]
- DE 4309074 A [0091]
- EP 452328 A [0091]
- EP 548617 A [0091]
- DE 10102913 A [0093]
- WO 9929748 A [0105]
- WO 2005054314 A [0107]
- WO 2004035715 A [0110]
- EP 061895 A [0111]
- US 4491455 A [0111]
- WO 9318115 A [0124]
- EP 261957 A [0125]
- WO 0044857 A [0126]
- WO 98004656 A [0128]
- US 6743266 B2 [0128]
- WO 0047698 A [0144]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **RATH et al.** *Lubrication Science*, 1999, vol. 11-2, 175-185 [0020]
- **N. A. PLATÉ ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0110]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A12, 617 ff [0140]