



(11) **EP 2 811 007 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
10.12.2014 Patentblatt 2014/50

(51) Int Cl.:
C10L 1/222 (2006.01) C10L 10/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13171057.6**

(22) Anmeldetag: **07.06.2013**

(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:
• **Hansch, Markus**
67346-Speyer (DE)

- **Böhnke, Harald**
68163- Mannheim (DE)
- **Grabarse, Wolfgang**
68163- Mannheim (DE)
- **Völkel, Ludwig**
67117-Limburgerhof (DE)
- **Maxim, Peretolchin**
67446-Lambrecht (DE)

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

(54) **Verwendung mit Alkylenoxid und Hydrocarbyl-substituierter Polycarbonsäure quaternisierter Alkylamine als Additive in Kraft- und Schmierstoffen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung quaternisierter Alkylamin-Stickstoffverbindungen als Kraft- und Schmierstoffadditiv oder Kerosinadditiv, wie insbesondere als Detergensadditiv; zur Verringerung oder Verhinderung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritz-

zenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und zur Minimierung des Leistungsverlustes (power loss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen; sowie als Additiv für Ottokraftstoffe, insbesondere zum Betrieb von DISI Motoren.

EP 2 811 007 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung in spezieller Weise quaternisierter Alkylamin-Stickstoffverbindungen als Kraft- und Schmierstoffadditiv oder Kerosinadditiv, wie insbesondere als Detergensadditiv; zur Verringerung oder Verhinderung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und zur Minimierung des Leistungsverlustes (power loss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen; sowie als Additiv für Ottokraftstoffe, insbesondere zum Betrieb von DISI Motoren.

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

[0004] Beim Common-Rail-System wird der Dieselmotorkraftstoff von einer Pumpe mit Drücken bis zu 2000 bar in eine Hochdruckleitung, die Common-Rail gefördert. Ausgehend von der Common-Rail laufen Sticleitungen zu den verschiedenen Injektoren, die den Kraftstoff direkt in den Brennraum injizieren. Dabei liegt auf der Common-Rail stets der volle Druck an, was eine Mehrfacheinspritzung oder eine spezielle Einspritzform ermöglicht. Bei den anderen Injektionssystemen ist dagegen nur eine geringere Variation der Einspritzung möglich. Die Einspritzung beim Common-Rail wird im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt: (1.) Voreinspritzung, durch die im Wesentlichen eine weichere Verbrennung erreicht wird, so dass harte Verbrennungsgeräusche ("Nageln") vermindert werden und der Motorlauf ruhig erscheint; (2.) Haupteinspritzung, die insbesondere für einen guten Drehmomentverlauf verantwortlich ist; und (3.) Nacheinspritzung, die insbesondere für einen geringen 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.

[0005] 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.

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

[0007] 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 Düsenadel, am Steuerkolben, am Ventilkolben, am Ventilsitz, an der Ansteuerereinheit und an den Führungen dieser Komponenten zunehmend Performance-Probleme. Herkömmliche Additive zeigen eine unzureichende Wirkung gegen diese IDIDs.

[0008] 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 Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid (PIBSA) mit N,N-Dimethylaminopropylamin (DMAPA) und Quaternisierung mit Methylsalicylat

beschrieben. Eine Anwendung in Kraftstoffen, insbesondere Dieselmotorkraftstoffen, wird darin jedoch nicht vorgeschlagen. Die Verwendung von PIBSA mit niedrigen Bismaleinierungsgraden < 20 % wird darin nicht beschrieben.

[0009] Aus der US 4,171,959 sind quaternisierte Ammoniumsalze von hydrocarbylsubstituierten Succinimiden beschrieben, welche als Detergenzadditive 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] Die in der WO 2006/135881 bevorzugt verwendeten Quaternisierungsmittel weisen jedoch gravierende Nachteile auf, wie: Toxizität bzw. Carcinogenität (z.B. bei Dimethylsulfat 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.

[0013] Die EP-A-2 033 945 beschreibt die Herstellung halogen- und schwefelfreier quaternärer Ammoniumsalze von organischen Carbonsäuren (wie z.B. Oxalsäure, Phthalsäure, Salicylsäure, Malonsäure und Maleinsäure sowie deren Alkylester) und deren Verwendung zur Verbesserung des CFPP-Werts von Dieselmotorkraftstoffen.

[0014] Quaternäre Ammoniumsalze von alpha-Hydroxycarbonsäuren werden in der EP-A-1 254 889 als Reinigungsmittel für elektronische Bauteile vorgeschlagen.

[0015] Weiterhin beschreibt die Japanische Patentanmeldung, Anmeldenummer 61-012197, die Verwendung quaternärer Ammoniumsalze von organischen Carbonsäuren als Oberflächenaktives mittel oder Rohmaterial für Medikamente oder Kosmetika.

[0016] Es bestand daher die Aufgabe, weitere Kraftstoffadditive bereitzustellen, welche Ablagerungen in der Injektor-spitze und interne Injektorablagerungen beim Betrieb von Common-Rail-Dieselmotoren verhindern.

Kurze Beschreibung der Erfindung:

[0017] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass obige Aufgabe durch Bereitstellung quaternisierter Hydrocarbylaminverbindungen bzw. damit additiver Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen gelöst wird.

[0018] Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Additive wie insbesondere durch die beiliegenden Anwendungsbeispiele veranschaulicht, überraschend wirksam in Common-Rail-Dieselmotoren und zeichnen sich durch ihre besondere Eignung als Additiv zur Verringerung von Powerloss durch externe und Kaltstartprobleme durch interne Ablagerungen aus.

Figurenbeschreibung:

[0019] Figur 1 zeigt den Ablauf eines einstündigen Motorentestzyklus gemäß CEC F-098-08.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung:

A1) Spezielle Ausführungsformen

[0020] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere folgende spezielle Ausführungsformen:

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

durch Umsetzung eines quaternisierbaren Alkylamins, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,
wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist.

2. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Ausführungsform 1, wobei das Alkylamin wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,



worin

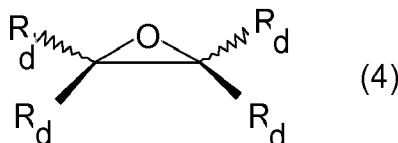
wenigstens einer der Reste R_a , R_b und R_c , wie z.B. einer oder zwei, für einen geradkettigen oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{40} -Hydrocarbylrest (insbesondere geradkettigen oder verzweigte C_8 - C_{40} -Alkyl) steht und die übrigen Reste für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten C_1 - C_6 -Hydrocarbylreste (insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl) stehen; oder

2a. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Ausführungsform 1, wobei das Alkylamin wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,



worin alle Reste R_a , R_b und R_c für gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{40} -Hydrocarbylreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte C_8 - C_{40} -Alkyl-Reste stehen.

3. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ausführungsformen 1 und 2, wobei das Quaternierungsmittel ein Epoxid der allgemeinen Formel 4 umfasst



wobei die darin enthaltenen Reste R_d gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen, wobei der Hydrocarbylrest für einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit wenigstens 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht

4. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei die freie Säure des Quaternierungsmittels eine hydrocarbyl-substituierte C_3 - C_{28} -Dicarbonsäure ist.

5. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Hydrocarbyl-Substituent der Carbonsäure ein Polyalkylenrest mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 ist.

6. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das quaternisierbare tertiäre Amin eine Verbindung der Formel 3 ist, worin wenigstens zwei der Reste R_a , R_b und R_c gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigte, C_{10} - C_{20} -Alkylrest steht und der übrigen Rest für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

7. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Quaternierungsmittel ausgewählt ist unter Niedrigalkylenoxiden in Kombination mit einer hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.

8. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, ausgewählt unter Dieseldieselkraftstoffen, Biodieseldieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen., wie Bi-ethanolhaltige Kraftstoffe, insbesondere Dieseldieselkraftstoffe.

9. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einer der Ausführungsformen 1 bis 7.

10. Verfahren zur Herstellung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Ausführungsform 9, umfassend die Umsetzung eines quaternisierbaren Alkylamins, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist.

11. Verwendung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Ausführungsform 9 oder hergestellt nach Ausführungsform 10 als Kraftstoff- oder Schmierstoffadditiv.

12. Verwendung nach Ausführungsform 11 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-Einspritzsystem (wie z.B. bestimmt in einem DW10 Test in Anlehnung an CEC F-098-08, wie unten im experimentellen Teil näher beschrieben).

13. Verwendung nach Ausführungsform 11 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren.

14. Verwendung nach Ausführungsform 10 als Dieselmotorkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie z.B. bestimmt in einem XUD 9 Test, nach CEC-F-23-1-01), wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder von Ventilkleben in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen (wie z.B. bestimmt nach einer IDID Testprozedur, wie unten im experimentellen Teil näher beschrieben).

15. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven oder Schmierstoffadditiven wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Ausführungsform 9 oder hergestellt nach Ausführungsform 10.

[0021] Jeweils geeignete Testmethoden zur Überprüfung der oben bezeichneten Anwendungen sind den Fachmann bekannt, bzw. in folgenden experimentellen Teil, worauf hiermit ausdrücklich allgemein Bezug genommen wird, beschrieben.

A2) Allgemeine Definitionen

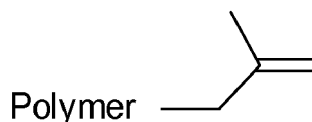
[0022] Werden keine gegenteiligen Angaben gemacht, so gelten folgende allgemeine Bedeutungen:

[0023] "Hydrocarbyl" ist breit auszulegen und umfasst sowohl langkettige als auch kurzkettige, gerade oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH, S, in ihrer Kette enthalten können. Eine spezielle Gruppe von Hydrocarbyl Resten umfasst sowohl langkettige als auch kurzkettige, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 1000, 3 bis 500 4 bis 400 Kohlenstoffatomen.

[0024] "Langkettige" Hydrocarbylreste stehen für geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste und weisen 7 bis 50 oder 8 bis 50 oder 8 bis 40 oder 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH, S, in ihrer Kette enthalten können. Weiterhin können die Reste ein- oder mehrfach ungesättigt sein und ein oder mehrere nicht-kumulierte, wie z.B. 1 bis 5, wie 1, 2 oder 3 C-C Doppelbindungen oder C-C- Dreifachbindungen, insbesondere 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, aufweisen. Sie können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein.

[0025] Sie können auch ein zahlengemitteltes 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 aufweisen. Sie sind dann 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.

[0026] Beispiele für besonders brauchbare Polyalkylen-Reste sind Polyisobutenyl-Reste, abgeleitet von sogenannten "hochreaktiven" Polyisobutenen, die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen auszeichnen. Terminal angeordnete Doppelbindungen sind dabei alpha-olefinische Doppelbindungen des Typs



5

[0027] 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 .

[0028] Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z.B. die Glissopal-Marken der BASF SE, insbesondere Glissopal 1000 ($M_n = 1000$), Glissopal V 33 ($M_n = 550$) 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.

[0029] Eine spezielle Gruppe von langkettigen Hydrocarbyl Resten umfasst geradkettige oder verzweigte Alkylresten ("langkettige" Alkylreste") mit 8 bis 50, wie z.B. 8 bis 40 oder 8 bis 30 oder 10 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0030] Eine weitere Gruppe spezieller langkettiger Hydrocarbylreste umfasst Polyalkylenreste, die insbesondere im Wesentlichen aus C_{2-6} -, insbesondere C_{2-4} -Monomerbausteinen, wie Ethylen, Propylen, n- oder iso-Butylen oder Mischungen davon aufgebaut sind und einen Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 aufweisen.,

[0031] "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.

[0032] "Hydrocarbylen" steht für geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte Brückengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, 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.

[0033] "Alkyl" oder "Niedrigalkyl" steht insbesondere für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 1 bis 5, 1 bis 6, oder 1 bis 7, 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-Dimethylpropyl, 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, sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

[0034] "Langkettiges Alkyl" steht beispielsweise für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 50, wie z.B. 8 bis 40 oder 8 bis 30 oder 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl, Konstitutionsisomere, insbesondere ein oder mehrfach verzweigte Isomere und höhere Homologe davon.

[0035] "Alkenyl" steht für ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 2 bis 6, oder 2 bis 7 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z. B. C_2 - C_6 -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-pro-

penyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

[0036] "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.

[0037] "Mn" steht für das zahlenmittlere Molekulargewicht und wird in herkömmlicher Weise bestimmt; insbesondere beziehen sich solche Angaben auf Mn-Werte, bestimmt durch Relativmethoden, wie der Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent und Polystyrol-Standards oder Absolutmethoden, wie der Dampfphasenosmometrie unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel.

[0038] "Mw" steht für das gewichtsmittlere Molekulargewicht und wird in herkömmlicher Weise bestimmt; insbesondere beziehen sich solche Angaben auf Mw-Werte, bestimmt durch Relativmethoden, wie der Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent und Polystyrol-Standards oder Absolutmethoden, wie der Lichtstreuung.

[0039] Der "Polymerisationsgrad" bezeichnet gewöhnlich den zahlenmäßigen mittleren Polymerisationsgrad (Bestimmungsmethode Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent und Polystyrol-Standards; oder GC-MS Kopplung).

A3) Tertiäre Amine der Formel (3)

[0040] Tertiäre Amine der Formel (3) sind an sich bekannte Verbindungen, wie z.B. beschrieben in der EP-A-2 033 945.

[0041] Das tertiäre Amin-Edukt (3) trägt vorzugsweise ein Segment der Formel NR_aR_b wobei einer der Reste eine Alkylgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen und der andere eine Alkylgruppe mit bis zu 40, besonders bevorzugt 8 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweist. Der Rest R_c ist dabei insbesondere ein kurzkettiger $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylrest, wie eine Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Gruppe. R_a und R_b können geradkettig oder verzweigt sein, und / oder können gleich oder verschieden sein. Beispielsweise können R_a und R_b eine geradkettige $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkylgruppe sein. Alternativ kann nur einer der beiden Reste langkettig (z.B. mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen) sein und der andere eine Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Gruppe darstellen.

[0042] Zweckmäßig ist das Segment NR_aR_b von einem sekundären Amin abgeleitet, wie Dioctadecylamin, Di-Kokosamin, di-hydriertes Talgamin und Methylbehenylamin. Amingemische, wie sie aus natürlichen Materialien erhältlich sind, eignen sich ebenfalls. Beispielsweise ist zu nennen ein sekundäres hydriertes Talg-Amin, wobei die Alkylgruppen von hydriertem Talgfett abgeleitet sind, und etwa 4 Gew.-% C_{14} , 31 Gew.-% C_{16} und 59 Gew.-% C_{18} -Alkylgruppen aufweisen. Entsprechende tertiäre Amine der Formel (3) werden beispielsweise von der Firma Akzo Nobel unter der Bezeichnung Armeen® M2HT oder Armeen® M2C vertrieben.

[0043] Das tertiäre Amin-Edukt (3) kann aber auch so ausgebildet sein, dass die Reste R_a , R_b und R_c gleich oder verschiedene langkettige Alkylreste insbesondere geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweisen.

[0044] Das tertiäre Amin-Edukt (3) kann aber auch so ausgebildet sein, dass die Reste R_a , R_b und R_c gleich oder verschiedene kurzkettige Alkylreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 7 oder insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen.

[0045] Weitere nichtlimitierende Beispiele für geeignete Amine sind:

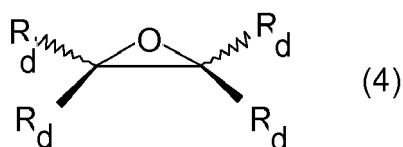
N,N-Dimethyl-N-(2-ethylhexyl)amin, N,N-Dimethyl-N-(2-propylheptyl)amin, Dodecyldimethylamin, Hexadecyldimethylamin, Oleyldimethylamin, Cocoyldimethylamin, Dicocoylmethylamin, Talgfettdimethylamin, Ditalgfettmethylamin, Tridodecylamin, Trihexadecylamin, Trioctadecylamin, Sojadimethylamin, Tris(2-ethylhexyl)amin, sowie Alamine 336 (Tri-n-octylamin).

[0046] Nichtlimitierende Beispiele für kurzkettige tertiäre Amine sind: Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Ethyldimethylamin, Dimethylethylamin, n-Propyldimethylamin, Isopropyldimethylamin, n-Propyldiethylamin, Isopropyldiethylamin, n-Butyldimethylamin, n-Butyldiethylamin, n-Butyldipropylamin.

[0047] Kurzkettige Triamine sind insbesondere auch dann zweckmäßig, wenn das Quaternisierungsmittel (s. unten) einen oder mehrere Alkylreste R_d mit mehr als einem C-Atom oder einen oder mehrere aromatische Reste R_d trägt

A4) Quaternisierungsmittel:

[0048] In einer weiteren besonderen Ausführungsform erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms mit mindestens einem Quaternisierungsmittel ausgewählt aus Epoxiden, insbesondere Hydrocarbyl-Epoxiden.



wobei die darin enthaltenen R_d Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen, wobei der Hydrocarbylrest wenigstens 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist. Insbesondere sind dies aliphatische oder aromatische Reste, wie z.B. lineare oder verzweigte C_{1-10} -Alkylreste oder aromatische Reste, wie Phenyl oder C_{1-4} -Alkylphenyl.

[0049] Als Hydrocarbyl-Epoxide eignen sich beispielsweise aliphatische und aromatische Alkylenoxide, wie insbesondere C_{2-12} -Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1,2-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-pentenoxid, 1,2-Decenoxid, 1,2-Dodecenoxid oder 4-Methyl-1,2-pentenoxid; sowie aromaten-substituierte Ethylenoxide, wie gegebenenfalls substituiertes Styroloxid, insbesondere Styroloxid oder 4-Methyl-styroloxid.

[0050] Im Falle der Verwendung von Epoxiden als Quaternisierungsmittel werden diese in Gegenwart von freien Säuren, insbesondere in Gegenwart von freien Hydrocarbyl-substituierten ungesättigten, insbesondere gesättigten, gegebenenfalls substituierten, insbesondere unsubstituierten Protonensäuren, wie vor allem mit Hydrocarbyl-substituierten C_3 - C_{28} oder C_3 - C_{12} -Dicarbonsäuren, insbesondere unsubstituierten, gesättigten C_3 - C_6 Dicarbonsäure eingesetzt.

[0051] Geeignete Dicarbonsäuren sind dabei gesättigte Säuren, wie Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin, Pimelin-, Suberin-, Azelain-, Sebacinsäure, Undecandisäure und Dodecandisäure oder höhermolekulare Säuren, wie Terta-, Hexa- oder Octadecandisäure substituierte Säuren, wie Äpfelsäure, α -Ketoglutarinsäure, Oxalessigsäure; Glutaminsäure; Asparaginsäure; und ungesättigte Säuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure; wie insbesondere Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin und Pimelinsäure.

[0052] Weiterhin geeignet sind aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. Phthalsäure.

[0053] Falls erforderlich oder gewünscht können auch hydrocarbylsubstituierte Dicarbonsäuren in ihrer Anhydridform eingesetzt werden. Für die Quaternisierung wird die Ringöffnung des Anhydrids dann durch Zugabe von Wasser bewirkt.

A5) Herstellung erfindungsgemäßer Additive:

a) Quaternisierung

[0054] Die Quaternisierung mit einem Epoxid der Formel (4) erfolgt grundsätzlich in Anlehnung an bekannte Verfahren. Liegt die Siedetemperatur einer Komponente des Reaktionsgemisches, insbesondere des Epoxides, bei Normaldruck oberhalb der Reaktionstemperatur, wird die Reaktion zweckmäßigerweise in einem Autoklaven durchgeführt.

[0055] Beispielsweise wird in einem Autoklaven eine Lösung des tertiärenamins mit der organischen hydrocarbylsubstituierten Dicarbonsäure (wie z.B. Polyisobutenbersteinäure) in den erforderlichen in etwa stöchiometrischen Mengen versetzt. 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 Dicarbonsäure einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd molare Anteile der Dicarbonsäure eingesetzt. Anschließend wird ausreichend mit N_2 gespült, sowie ein geeigneter Vordruck eingestellt und das Epoxid (z.B. Propylenoxid) wird in den erforderlichen stöchiometrischen Mengen bei einer Temperatur zwischen 20°C und 180°C zudosiert. Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 4,0, 0,2 bis 3, oder 0,5 bis 2 Äquivalente an Epoxid einsetzen. Insbesondere werden aber etwa 1 bis 2 Äquivalente Epoxid in Relation zum tertiären Amin eingesetzt, um die tertiäre Amingruppe vollständig zu quaternisieren. Insbesondere kann auch ein molarer Überschuss an Alkylenoxid gesetzt werden, wodurch die freie Carboxylgruppe der Dicarbonsäure teilweise oder vollständig verestert wird. Anschließend wird über einen geeigneten langen Zeitraum von wenigen Minuten bis etwa 24 Stunden, wie z.B. etwa 10 h bei einer Temperatur zwischen 20°C und 180°C (z.B. 50°C) nachgerührt, abgekühlt, wie z.B. auf etwa 20 bis 50°C , mit N_2 gespült und der Reaktor entleert.

[0056] Die Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 20 bar, wie z.B. 1 bis 10 oder 1,5 bis 5 bar Druck erfolgen. Die Umsetzung kann aber auch bei Normaldruck erfolgen. Insbesondere ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig.

[0057] Falls erforderlich können die Reaktanten in einem geeigneten inerten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Quaternisierung vorgelegt werden. Typische Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol oder 2-Ethylhexanol, oder 2-Propylheptanol, sowie Butylglykol, Butylglykol, Methoxypropoxypropanol, Butoxydipropylpropanol oder geradkettige und verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Quaternisierung kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

[0058] Die Quaternisierung kann in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels durchgeführt werden, gegebenenfalls auch in Kombination mit einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel. Geeignete protische Lösungsmittel haben insbesondere eine Dielektrizitätskonstante (bei 20°C) von größer 7. Das protische Lösungsmittel kann eine oder mehrere OH-Gruppen enthalten und kann auch Wasser sein. Geeignete Lösungsmittel können auch Alkohole, Glykole und Glykoether sein. Insbesondere können geeignete protische Lösungsmittel solche sein, die in WO 2010132259 genannt sind. Insbesondere geeignete Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, isoPropanol, alle Isomeren des Butanols, alle Isomeren des Pentanols, alle Isomeren des Hexanols, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, sowie auch Gemische verschiedener Alkohole. Die Anwesenheit eines protischen Lösungsmittels kann den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit der Quaternierung positiv beeinflussen.

b) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

[0059] Das so gebildete Reaktionsendprodukt kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel kann entfernt werden. Gegebenenfalls kann überschüssiges Reagenz, wie beispielsweise überschüssiges Epoxid, entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Einleiten von Stickstoff bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck geschehen. 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

[0060] Der mit dem erfindungsgemäßen quaternisierten Additiv additivierte Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieseldkraftstoff.

[0061] Der Kraftstoff kann weitere übliche Additive zur Wirksamkeitsverbesserung und/oder Verschleißunterdrückung enthalten.

[0062] Im Falle von Dieseldkraftstoffen sind dies in erster Linie übliche Detergenz-Additive, Trägeröle, Kaltfließverbesserer, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver), Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0063] 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.

[0064] Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:

B1) Detergenz-Additive

[0065] Vorzugsweise handelt es sich bei den üblichen Detergenz-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) Carbonsäureestergruppen;

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

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

[0066] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergenz-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.

[0067] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergenz-Additiven seien die folgenden genannt:

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] 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.

[0071] 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-A 96/03367 und in der WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α , β -Dinitropolyisobutenen) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutenen) dar.

[0072] 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.

[0073] 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.

[0074] Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (De) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0075] Polyoxy- C_2 - C_4 -alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyethera-

mine, 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 Iso-tridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0076] 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.

[0077] 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 Detergenz-Additiv 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.

[0078] 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.

[0079] Dem Kraftstoff können ein oder mehrere der genannten Detergenz-Additive in solch einer Menge zugegeben werden, dass die Dosierate an diesen Detergenz-Additiven vorzugsweise 25 bis 2500 Gew.-ppm, insbesondere 75 bis 1500 Gew.-ppm, vor allem 150 bis 1000 Gew.-ppm, beträgt.

B2) Trägeröle

[0080] 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.

[0081] 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.

[0082] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit M_n = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten-

oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0083] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁- bis C₃₀-Alkyl-cyclohexanolen 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 der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C₂- bis C₆-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.

[0084] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatomen. Typische 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.

[0085] 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.

[0086] 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 C₃- bis C₆-Alkylenoxideinheiten, z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₁₈-Alkylrest steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C₆- bis C₁₈-Alkoholen mit C₃- bis C₆-Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C₆-C₁₈-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 C₃- bis C₆-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 C₃- bis C₄-Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

[0087] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913 beschrieben sind.

[0088] Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

[0089] 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

[0090] Geeignete Kaltfließverbesserer sind im Prinzip alle organischen Verbindungen, welche in der Lage sind, das Fließverhalten von Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldkraftstoffen 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 Dieseldkraftstoffen, eingesetzten Kaltfließverbesserer ("middle distillate flow improvers", "MDFI") in Betracht. Jedoch können auch organische Verbindungen verwendet werden, die beim Einsatz in üblichen Dieseldkraftstoffen 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.

[0091] 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.

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

[0095] 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.

[0096] 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.

[0097] 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.

[0098] 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").

[0099] Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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.

[0103] 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.

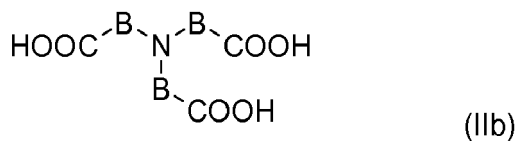
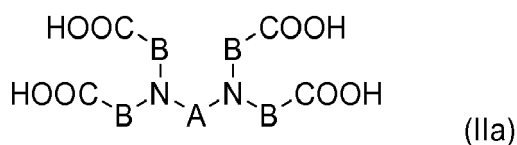
[0104] Typische Kammpolymere der Komponente (K2) sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem α -Olefin oder einem ungesättigten Ester wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung 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 Polyfumarate oder Polymaleinate sein. Außerdem sind Homo- und Copolymere von Vinylethern geeignete Kammpolymere. Als Komponente der Klasse (K2) geeignete Kammpolymere sind beispielsweise auch solche, die in der WO 2004/035715 und in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.

8, Seiten 117 bis 253 (1974)" beschrieben sind. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet.

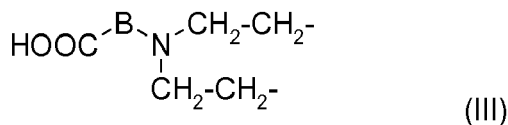
[0105] Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Polyoxyalkylenester, Polyoxalykyleneether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 5000. Derartige Polyoxalykyleneverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 061 895 sowie in der US 4 491 455 beschrieben. Besondere Polyoxalykyleneverbindungen basieren auf Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Weiterhin sind Polyoxalykylene-mono- und -diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure geeignet.

[0106] 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.

[0107] 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} -Carbon-säuren) 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. Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbon-säuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb



[0108] in denen die Variable A eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_6 -Alkylengruppe oder die Gruppierung der Formel III



[0109] darstellt und die Variable B eine C_1 - bis C_{19} -Alkylengruppe bezeichnet. Die Verbindungen der allgemeinen Formel IIa und IIb weisen insbesondere die Eigenschaften eines WASA auf.

[0110] 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.

[0111] 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.

[0112] C₁- bis C₁₉-Alkylengruppen der Variablen B sind vorzugsweise 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.

[0113] 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.

[0114] 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 längerkettigen Alkylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäuren bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R⁸ gleich.

[0115] 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.

[0116] 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.

[0117] 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.

[0118] 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.

[0119] 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.

[0120] 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.

[0121] Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieselmotorkraftstoff wird der Kaltfließverbesserer bzw. das Gemisch verschiedener Kaltfließverbesserer in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm, zugegeben.

B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

[0122] 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

[0123] 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

[0124] 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 Ethenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.

B7) Dehazer

[0125] Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolium).

B8) Antischaummittel

[0126] 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 (Rhône Poulenc).

B9) Cetanzahlverbesserer

[0127] Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

B10) Antioxidantien

[0128] 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

[0129] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propandiamin.

B12) Lösungsmittel

[0130] 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 Dieseldieselkraftstoff.

C) Kraftstoffe

[0131] 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 Mitteldieselkraftstoffen, insbesondere Dieseldieselkraftstoffen, eingesetzt.

[0132] 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.

[0133] 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.

[0134] 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.).

[0135] 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.

[0136] 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").

[0137] 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.

[0138] 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.

[0139] 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.

[0140] Eine Turbinenkraftstoffzusammensetzung enthält eine Hauptmenge eines flüssigen Turbinenkraftstoffs, wobei es sich beispielsweise um einen in der zivilen oder militärischen Luftfahrt üblichen Turbinenkraftstoff handelt. Dazu zählen beispielsweise Kraftstoffe der Bezeichnung Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 und JP-8+100. Jet A und Jet A-1 sind kommerziell erhältliche Turbinenkraftstoffspezifikationen auf Kerosinbasis. Die zugehörigen Normen sind ASTM D 1655 sowie DEF STAN 91-91. Jet B ist ein weiter geschnittener Kraftstoff auf Basis von Naphtha- und Kerosinfraktionen. JP-4 ist äquivalent zu Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 und JP-8+100 sind militärische Turbinenkraftstoffe, wie sie beispielsweise von der Marine und Luftwaffe eingesetzt werden. Zum Teil bezeichnen diese Normen Formulierungen, die bereits weitere Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Vereisungsinhibitoren, statische Dispersatoren, etc. enthalten.

[0141] Geeignete Zusatzstoffe, die in der erfindungsgemäßen Turbinenkraftstoffzusammensetzung enthalten sein können, umfassen üblicherweise Detergenzien, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien wie sterisch gehinderte tert.-Butylphenole, N-Butylphenylendiamine oder N,N'-Diphenylamin und Derivate hiervon, Metalldeaktivatoren wie N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan, Lösungsvermittler, Antistatika wie Stadis 450, Biocide, Anti-Icing-Mittel wie Diethylenglykoldimethylether, sowie Mischungen der genannten Zusatzstoffe.

[0142] Bevorzugte Zusatzstoffe sind die nachfolgend aufgeführten speziellen Verbindungsklassen (A), (B) und (C):

[0143] Bevorzugte Zusatzstoffe (A) sind von Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Verbindungen mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten mit in der Regel 15 bis 700, vor allem 30 bis 200 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen können weitere funktionelle Gruppen aufweisen, die vorzugsweise ausgewählt sind unter Hydroxy-, Amino-, Amido- und/oder Imidogruppen. Bevorzugte Additive sind die entsprechenden Derivate von Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid, welche z. B. durch Umsetzung von Polyalkenen mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg oder über die chlorierten Kohlenwasserstoffe erhältlich sind. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der langkettigen Kohlenwasserstoffreste liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 200 bis 10.000, besonders bevorzugt 400 bis 5000, insbesondere 600 bis 3000 und speziell 650 bis 2000. Vorzugsweise leiten sich diese langkettigen Kohlenwasserstoffreste von konventionellen und insbesondere von den zuvor genannten reaktiven Polyisobutenen ab. Von besonderem Interesse als Zusatzstoffe (A) sind die Derivate von Polyalkenylbernsteinsäureanhydriden mit Ammoniak, Monoaminen, Polyaminen, Monoalkoholen und Polyolen. Zur Derivatisierung bevorzugte Polyamine umfassen Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin, etc. Geeignete Alkohole umfassen einwertige Alkohole, wie Ethanol, Allylalkohol, Dodecanol und Benzylalkohol, mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Mannitol und Sorbitol.

[0144] Als Zusatzstoffe geeignete Bernsteinsäureanhydrid-Derivate (A) sind beispielsweise in der US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 und US 6 165 235 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0145] Bevorzugte Zusatzstoffe (B) sind Polyalkenylthiophosphonatester. Der Polyalkenylrest dieser Ester weist vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000, besonders bevorzugt 400 bis 2000 und insbesondere 500 bis 1500 auf. Der Polyalkenylrest leitet sich vorzugsweise von Polyolefinen ab, wie sie zuvor bei der Komponente (A) als langkettiger Kohlenwasserstoffrest beschrieben wurden. Dabei handelt es sich speziell um Polyalkenylreste, die sich von konventionellen oder reaktiven Polyisobutenen ableiten. Geeignete Verfahren zur Herstellung geeigneter Polyalkenylthiophosphonatester durch Umsetzung eines Polyolefins mit einem Thiophosphorylierungsmittel sind z. B. in der US 5 725 611 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

[0146] Bevorzugte Zusatzstoffe (C) sind Mannich-Addukte. Derartige Addukte werden prinzipiell durch Mannich-Umsetzung von aromatischen Hydroxylverbindungen, insbesondere Phenol und Phenolderivaten, mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erhalten. Vorzugsweise handelt es sich um die Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dimethylaminopropylamin, etc. Geeignete Mannich-Addukte und Verfahren zu ihrer Herstellung sind z. B. in der US 5 876 468, EP-A 831 141, EP-A 1 233 990 und EP-A 1 226 188 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0147] Die Zusatzstoffe (A) bis (C) sowie gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Zusatzstoffe können üblicherweise jeweils in Mengen von jeweils 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,6 Gew.-% und insbesondere 0,0015 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Turbinenkraftstoffzusammensetzung, eingesetzt werden.

[0148] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Insbesondere die im Folgenden genannten Testmethoden sind Teil der allgemeinen Offenbarung der Anmeldung und nicht auf die konkreten Ausführungsbeispiele beschränkt.

Experimenteller Teil:

A. Allgemeine Testmethoden

Motorentest

1. XUD9 Test - Bestimmung der Flow Restriction

[0149] Die Durchführung erfolgt nach den Standardbestimmungen gemäß CEC F-23-1-01.

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

2.1. DW10- KC - Keep Clean Test

[0150] Der Keep Clean Test lehnt sich an die CEC Test Prozedur F-098-08 Issue 5 an. Dabei kommen der gleiche Testaufbau und Motorentyp (PEUGEOT DW10) wie in der CEC Prozedur zum Einsatz.

Änderung und Besonderheiten:

[0151] Bei den Versuchen kamen gereinigte Injektoren zum Einsatz. Die Reinigungsdauer im Ultraschallbad in 60°C

Wasser + 10% Superdecontamine (Intersciences, Brüssel) betrug 4h.

Testlaufzeiten:

- 5 **[0152]** Der Testzeitraum betrug 12h ohne Abstellphasen. Der in Figur 1 dargestellte einstündige Testzyklus aus der CEC F-098-08 wurde dabei 12-mal durchfahren.

Leistungsbestimmung:

- 10 **[0153]** Die Anfangsleistung $P_{0, KC}$ [kW] wird aus dem gemessenen Drehmoment bei 4000/min Volllast direkt nach Teststart und Warmlauf des Motors berechnet. Die Vorgehensweise ist in der Issue 5 der Testprozedur (CEC F-98-08) beschrieben. Dabei wird der gleiche Testaufbau und der Motorentyp PEUGEOT DW10 verwendet.

[0154] Die Endleistung ($P_{end, KC}$) wird im 12. Zyklus in Stufe 12, (siehe Tabelle, Figur 2) bestimmt. Auch hier ist der Betriebspunkt 4000/min Volllast. $P_{end, KC}$ [kW] errechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment.

- 15 **[0155]** Der Leistungsverlust im KC Test wird wie folgt berechnet:

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

20

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

- 25 **[0156]** Der DU-CU Test lehnt sich an die CEC Test Prozedur F-098-08 Issue 5 an. Die Vorgehensweise ist in der Issue 5 der Testprozedur (CEC F-98-08) beschrieben. Dabei wird der gleiche Testaufbau und der Motorentyp PEUGEOT DW10 verwendet.

- 30 **[0157]** Der DU - CU Test besteht aus zwei einzelnen Tests, die hintereinander gefahren werden. Der erste Test dient zur Ablagerungsbildung (DU), der zweite zum Entfernen der Ablagerungen (CU). Nach dem DU wird der Leistungsverlust (Powerloss) bestimmt. Nach Ende des DU Laufs wird der Motor für mindestens 8 Stunden nicht betrieben und auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Danach wird mit dem CU Kraftstoff der CU gestartet, ohne die Injektoren auszubauen und zu reinigen. Die Ablagerungen und der powerloss gehen im Idealfall im CU-Testverlauf zurück.

Änderung und Besonderheiten:

- 35 **[0158]** Gereinigte Injektoren wurden vor jedem DU Test in den Motor eingebaut. Die Reinigungsdauer im Ultraschallbad bei 60°C, Wasser + 10% Superdecontamine (Intersciences, Brüssel) betrug 4h.

Testlaufzeiten:

- 40 **[0159]** Der Testzeitraum betrug 12h für den DU und 12h für den CU. Der Motor wurde im DU und CU Test ohne Abstellphasen betrieben.

[0160] Der in Figur 1 dargestellte einstündige Testzyklus aus der CEC F-098-08 wurde dabei jeweils 12-mal durchfahren.

Leistungsbestimmung:

45

[0161] Die Anfangsleistung $P_{0, du}$ [kW] wird aus dem gemessenen Drehmoment bei 4000/min Volllast direkt nach Teststart und Warmlauf des Motors berechnet. Die Vorgehensweise ist ebenfalls in der Issue 5 der Testprozedur beschrieben.

- 50 **[0162]** Die Endleistung ($P_{end, du}$) wird im 12. Zyklus in Stufe 12, (siehe Tabelle oben) bestimmt. Auch hier ist der Betriebspunkt 4000/min Volllast. $P_{end, du}$ [kW] errechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment.

[0163] Der Leistungsverlust im DU wird wie folgt berechnet

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

55

Clean up

[0164] Die Anfangsleistung $P_{0, cu}$ [kW] wird aus dem gemessenen Drehmoment bei 4000/min Volllast direkt nach Teststart und Warmlauf des Motors im CU berechnet. Die Vorgehensweise ist ebenfalls in der Issue 5 der Testprozedur beschrieben.

[0165] Die Endleistung ($P_{end, cu}$) wird im 12. Zyklus in Stufe 12, (siehe Tabelle Figur 2) bestimmt. Auch hier ist der Betriebspunkt 4000/min Volllast. $P_{end, cu}$ [kW] errechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment.

[0166] Der Leistungsverlust im CU-Test wird wie folgt berechnet (negative Zahl beim powerloss im cu-Test bedeutet Leistungszuwachs)

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

[0167] Als Kraftstoff wurde ein handelsüblicher Diesekraftstoff der Fa. Haltermann (RF-06-03) eingesetzt. Diesem wurden zur künstlichen Anregung der Bildung von Ablagerungen an den Injektoren 1 Gew.-ppm Zink in Form einer Zink-Didodecanoat-Lösung zugesetzt.

3. IDID Test - Bestimmung der Additivwirkung gegen interne Injektorablagerungen

[0168] Die Bildung von Ablagerungen im Inneren des Injektors wurde anhand der Abweichungen der Abgastemperaturen der Zylinder am Zylinderausgang beim Kaltstart des DW10-Motors charakterisiert.

[0169] Zur Förderung der Bildung von Ablagerungen wurden dem Kraftstoff 1 mg/l Na Salz einer organischen Säure, 20 mg/l Dodecenylnbernsteinsäure und 10 mg/l Wasser zugegeben.

[0170] Der Test wird als dirty-up-clean-up Test (DU-CU) durchgeführt.

[0171] DU-CU lehnt sich an die an die CEC Test Prozedur F-098-08 Issue 5 an.

[0172] Der DU - CU Test besteht aus zwei einzelnen Tests, die hintereinander gefahren werden. Der erste Test dient zur Ablagerungsbildung (DU), der zweite zum Entfernen der Ablagerungen (CU).

[0173] Nach dem DU Lauf wird nach einer mindestens achtstündigen Stillstands-Phase ein Kaltstart des Motors mit anschließendem 10-minütigen Leerlauf durchgeführt.

[0174] Danach wird mit dem CU Kraftstoff der CU gestartet, ohne die Injektoren auszubauen und zu reinigen. Nach dem CU Lauf über 8h wird nach einer mindestens achtstündigen Stillstands-Phase ein Kaltstart des Motors mit anschließendem 10-minütigen Leerlauf durchgeführt. Die Auswertung erfolgt durch den Vergleich der Temperaturverläufe für die einzelnen Zylinder nach Kaltstart des du und des CU-Laufs.

[0175] Der IDID-Test zeigt die interne Ablagerungsbildung im Injektor an. Als Kenngröße dient bei diesem Test die Abgastemperatur der einzelnen Zylinder. Bei einem Injektorsystem ohne IDID erhöhen sich die Abgastemperaturen der Zylinder gleichmäßig. Bei vorhandenem IDID erhöhen sich die Abgastemperaturen der einzelnen Zylinder nicht gleichmäßig und weichen voneinander ab.

[0176] Die Temperatursensoren befinden sich hinter dem Zylinderkopfaustritt im Abgaskrümmer. Signifikante Abweichung der einzelnen Zylindertemperaturen (z.B. > 20°C) zeigen das Vorliegen von internen Injektorablagerungen (IDID) an.

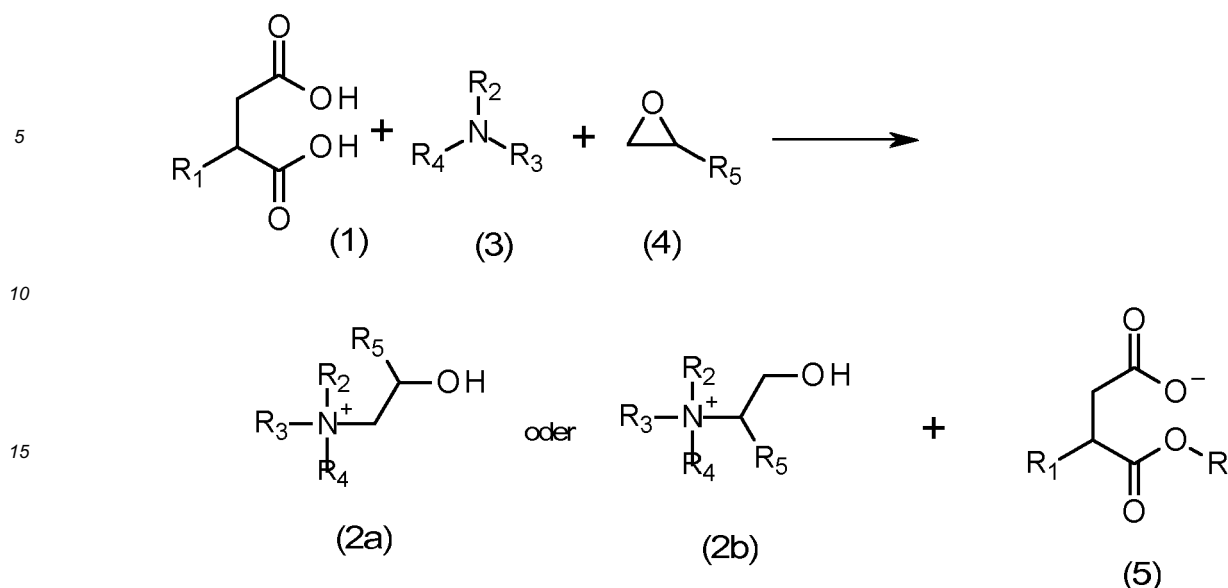
[0177] Die Tests (DU und CU) werden mit jeweils 8h Laufzeit durchgeführt. Der einstündige Testzyklus aus der CEC F-098-08 (siehe Figur 3) wird dabei jeweils 8-mal durchfahren. Bei Abweichungen der einzelnen Zylindertemperaturen von größer 45°C zum Mittelwert aller 4 Zylinder wird der Test vorzeitig abgebrochen.

[0178] Änderung und Besonderheiten: Gereinigte Injektoren wurden vor jedem DU-Testbeginn eingebaut. Die Reinigungsdauer im Ultraschallbad bei 60°C Wasser + 10% Superdecontamine betrug 4h.

B. Herstellungsbeispiele:

Herstellungsbeispiele 1 bis 4: Quaternisierung von tertiären Fettaminen mit Propylenoxid in Gegenwart verschiedener Hydrocarbyl-substituierter Bernsteinsäuren

[0179]



R_1 steht dabei für langkettiges Hydrocarbyl; R_2 , R_3 und R_4 entsprechen R_a , R_b und R_c sind wie oben definiert; R_5 entspricht R_d wie oben definiert; und R steht für H oder ist ein durch Veresterung mit dem Epoxid erzeugter Rest wie z.B. $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$

a) Verwendete Reagenzien:

[0180] Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (PIBSA, Glissopal® SA, Fa. BASF): Hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten 1000 in bekannter Weise. Für die erfindungsgemäßen Herstellungsbeispiele wurden Qualitäten mit Verseifungszahlen im Bereich von 84-95 mg KOH/g verwendet. Zur Herstellung von Polyisobutylenbernsteinsäure wurde Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid entsprechend der Verseifungszahl mit der äquimolaren Menge Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 100°C hydrolysiert. Beispielsweise ergab die Umsetzung von Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (Verseifungszahl 85,6 mg KOH/g) nach 16 h Reaktionszeit bei 100°C ein Reaktionsprodukt, das eine Säurezahl von 79,1 mg KOH/g aufwies. Die Bildung der Polyisobutylenbernsteinsäure wurde per IR-Spektroskopie bestätigt (1711 cm^{-1}).

[0181] In analoger Weise wurden Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (CAS 26544-38-7) und ein gemischtes i-Hexadecenyl/i-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid (CAS 32072-96-1 und 28777-98-2) der Firma Pentagon zu den entsprechenden Bernsteinsäurederivaten hydrolysiert.

[0182] Cocoyldimethylamin: (N,N-Dimethyl-N-C12/14-amin, CAS 68439-70-3 bzw. 112-18-5) mit einer Gesamtaminzahl von 246 mg KOH/g.

N-Methyl-N,N-Ditalgfettamin: Armeen® M2HT von Akzo Nobel, CAS 61788-63-4, mit einer Gesamtaminzahl von 108 mg KOH/g

b) Allgemeine Synthesevorschrift

[0183] In einem 2 l Autoklaven wird eine Lösung des tert. Amins (1 Äq.) und des Alkylbernsteinsäurederivats (1 Äq.) in 2-Ethylhexanol vorgelegt. Die Menge an 2-Ethylhexanol und die Ansatzgröße werden so gewählt, dass das Endprodukt einen Aktivgehalt von 50% und der Reaktor einen Füllgrad von ca. 70% aufweist. Anschließend wird dreimal mit N_2 gespült, ein Vordruck von ca. 2 bar N_2 eingestellt und die Temperatur auf 50°C erhöht. Propylenoxid (2 Äq.) wird innerhalb von 1 h zudosiert. Anschließend wird 15 h bei 50°C nachgerührt, auf 25°C abgekühlt, mit N_2 gespült und der Reaktor entleert. Das Produkt wird in einen 2 l Doppelmantelreaktor überführt und überschüssiges Propylenoxid wird durch Einleiten eines N_2 -Stromes (10 l/h) unter Vakuum (70 mbar) bei 50°C für 6 h entfernt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) bestätigt die Quaternierung ($\delta = 3.3\text{ ppm}$, Singulett, $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bzw. R_3NCH_3).

c) Durchgeführte Versuche

[0184] Unter Befolgung der obigen Synthesevorschrift wurden die folgenden Quaternisierungen mit Propylenoxid durchgeführt

Beispiel	tert. Amin	Hydrocarbyl-substituierte Bernsteinsäure
1	Cocoyldimethylamin	Polyisobutylbernsteinsäure
2	Cocoyldimethylamin	Tetrapropenylbernsteinsäure
3	Cocoyldimethylamin	i-Hexadecenyl/i-Octadecenylbernsteinsäure
4	N-Methyl-N,N-Dialgfettamin	Tetrapropenylbernsteinsäure

Herstellungsbeispiel 5:

[0185] Reagenzien: Dodecenoxid (CAS 2855-19-8) von Aldrich, Trimethylamin (wasserfrei, CAS 75-50-3) von BASF

[0186] In einem mit N₂ inertisierten 2 l Autoklaven wird eine Lösung von Trimethylamin (47,2 g, 0,8 mol) und Dodecenoxid (147,2 g, 0,8 mol) in 2-Ethylhexanol (194,4 g) vorgelegt. Anschließend wird die Temperatur auf 40°C erhöht. Eine Lösung von Tetrapropenylbernsteinsäure (252,8 g, 0,8 mol) in 2-Ethylhexanol (252,8 g) wird innerhalb von 1,5 h zudosiert. Anschließend wird 15 h bei 40°C nachgerührt. Flüchtige Bestandteile werden durch Einleiten eines N₂-Stromes bei 40°C entfernt, anschließend wird der Reaktor entleert. ¹H-NMR (CDCl₃) bestätigt die Quaternierung (δ = 3.3 ppm, Singulett, RN(CH₃)₃).

C. Anwendungsbeispiele:

[0187] In den folgenden Anwendungsbeispielen werden die Additive entweder als Reinsubstanz (so wie in obigen Herstellungsbeispielen synthetisiert) oder in Form eines Additiv-Paketes eingesetzt.

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

[0188] DW10 Test nach CEC F-098-08

[0189] Kraftstoff: Aral Sommerdiesel, unadditiviert EN 590

Teil 1: Dirty up (DU)

[0190] Zn Gehalt im Kraftstoff: 3mg/ml,

[0191] Dauer: 12 Stunden Non-Stop

[0192] Leistung (t=0 h) = 98.2kW (bei Testbeginn)

[0193] Leistung (t=12 h) = 89,9 kW (bei Ende DU)

[0194] Leistungsverlust (t = 12h) = 8,5%

Teil 2: Clean up (CU)

[0195] Zn Gehalt im Kraftstoff: 1 mg/ml,

[0196] Dauer: 6 Stunden Non-Stop

[0197] Additiv: 50ppm aktiver Bestandteil von Additiv gemäß Herstellungsbeispiel 2

[0198] Leistung (t=0 h) = 89.2kW (bei Testbeginn)

[0199] Leistung (t=6 h) = 97,5 kW (bei Ende CU)

[0200] Bezogen auf den Ausgangswert der Leistung (98,2 kW) beobachtet man eine nach 6 Stunden einen Anstieg der Leistung von 90.8% auf 99,3%.

[0201] Auf die Offenbarung der hierin zitierten Druckschriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines quaternisierten Stickstoffverbindungs umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung eines quaternisierbaren Alkylamins, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe

überführt,

wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist;

als Kraftstoff- oder Schmierstoffadditiv oder Kerosinadditiv.

2. Verwendung nach Anspruch 1 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.

3. Verwendung nach Anspruch 1 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren.

4. Verwendung nach Anspruch 1 als Dieselmotorkraftstoffadditiv 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.

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Alkylamin wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,

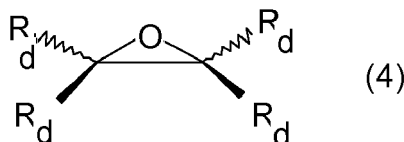


worin

wenigstens einer der Reste R_a , R_b und R_c für einen geradkettigen oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{40} -Hydrocarbylrest (insbesondere geradkettigen oder verzweigte C_8 - C_{40} -Alkyl) steht und die übrigen Reste für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten C_1 - C_6 -Hydrocarbylreste (insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl) stehen; oder

worin alle Reste R_a , R_b und R_c für gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{40} -Hydrocarbylreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte C_8 - C_{40} -Alkyl-Reste stehen.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Quaternierungsmittel ein Epoxid der allgemeinen Formel 4 umfasst



wobei

die darin enthaltenen Reste R_d gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen, wobei der Hydrocarbylrest für einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die freie Säure des Quaternierungsmittels eine hydrocarbyl-substituierte C_3 - C_{28} -Dicarbonsäure ist.

8. Verwendung nach einem vorhergehenden Ansprüche, wobei der Hydrocarbyl-Substituent der Carbonsäure ein zahlengemittelter Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 aufweist oder ein Polyalkylenrest mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 ist. Ok??

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das quaternisierbare tertiäre Amin eine Verbindung der Formel 3 ist, worin wenigstens zwei der Reste R_a , R_b und R_c gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigte, C_{10} - C_{20} -Alkylrest steht und der übrigen Rest für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Quaternierungsmittel ausgewählt ist unter Niedrigalkylenoxiden in Kombination mit einer Polyalkenyl-substituierten Dicarbonsäure.

11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kraftstoff ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen,

Biodieselskraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

12. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10.

13. Verfahren zur Herstellung einer quaternisierter Stickstoffverbindung nach Anspruch 12, umfassend die Umsetzung einer quaternisierbaren Alkylamins, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist.

14. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven oder Schmierstoffadditiven wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Anspruch 12 oder hergestellt nach Anspruch 13.

15. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung oder Kerosinzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraftstoffs oder Schmierstoffs einen Anteil wenigstens eines 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 eines quaternisierbaren Alkylamins, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt, wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist.

16. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei das Alkylamin wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,

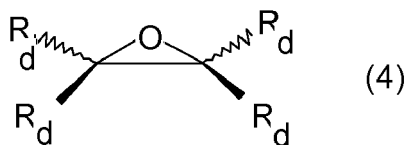


worin

wenigstens einer der Reste R_a , R_b und R_c für einen geradkettigen oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{40} -Hydrocarbylest (insbesondere geradkettigen oder verzweigte C_8 - C_{40} -Alkyl) steht und die übrigen Reste für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten C_1 - C_6 -Hydrocarbyleste (insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl) stehen.; oder

worin alle Reste R_a , R_b und R_c für gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{40} -Hydrocarbyleste, insbesondere geradkettige oder verzweigte C_8 - C_{40} -Alkyl-Reste stehen.

17. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 und 16, wobei das Quaternierungsmittel ein Epoxid der allgemeinen Formel 4 umfasst



wobei die darin enthaltenen Reste R_d gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylest stehen, wobei der Hydrocarbylest für einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

18. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die freie Säure des Quaternierungsmittels eine hydrocarbyl-substituierte C_3 - C_{28} -Dicarbonsäure ist.

19. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei der Hydrocarbylest-Substituent der Carbonsäure ein Polyalkylenrest mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 ist. Ok??

20. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, wobei das quaternisierbare

tertiäre Amin eine Verbindung der Formel 3 ist, worin wenigstens zwei der Reste R_a , R_b und R_c gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigte, C_{10} - C_{20} -Alkylrest steht und der übrigen Rest für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

- 5 **21.** Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei das Quaternierungsmittel ausgewählt ist unter Niedrigalkylenoxiden in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.
- 10 **22.** Kraftstoffstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 15 bis 21, ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen, Ottomotorkraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottomotorkraftstoffen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

* Für den erwarteten Bereich siehe Anhang 06.5

** Zielwert

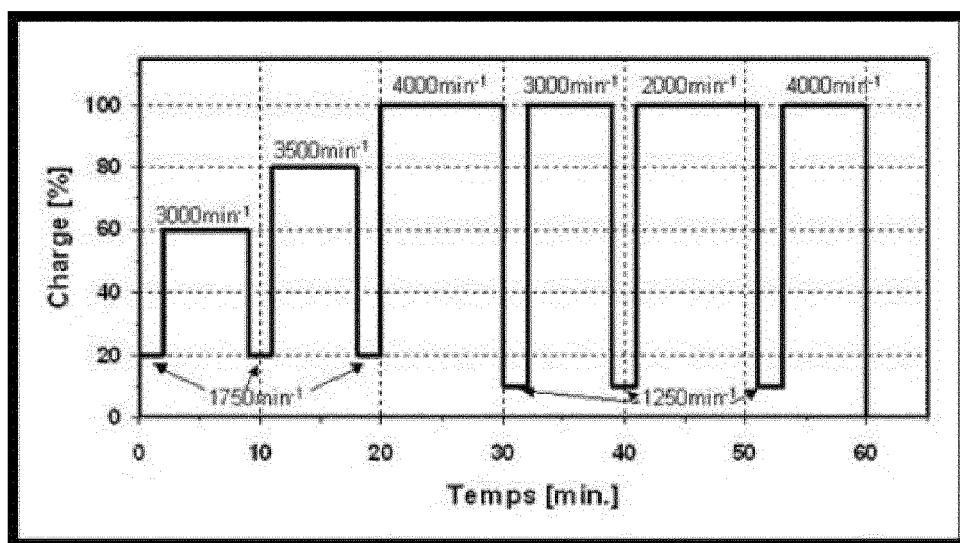


Fig.1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 13 17 1057

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2012/004300 A1 (BASF SE [DE]; GRABARSE WOLFGANG [DE]; BOEHNKE HARALD [DE]; TOCK CHRIST) 12. Januar 2012 (2012-01-12) * Ansprüche 1,4,7,8,21,22; Beispiel 1 *	1-22	INV. C10L1/222 C10L10/04
A,D	WO 2006/135881 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; BARTON WILLIAM [GB]; DAVIES MARK C [GB]; MORETON D) 21. Dezember 2006 (2006-12-21) * Ansprüche 1-3; Beispiel 1; Tabelle 5 *	1-22	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. August 2013	Prüfer Pöllmann, Klaus
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	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 13 17 1057

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

06-08-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012004300 A1	12-01-2012	AU 2011275778 A1	24-01-2013
		CA 2804322 A1	12-01-2012
		CN 103080145 A	01-05-2013
		EP 2591016 A1	15-05-2013
		KR 20130041926 A	25-04-2013
		WO 2012004300 A1	12-01-2012
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
		JP 2012184444 A	27-09-2012
		KR 20080021138 A	06-03-2008
		US 2008307698 A1	18-12-2008
		US 2010257779 A1	14-10-2010
		WO 2006135881 A2	21-12-2006

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 Patentdokumente

- US 4248719 A [0008]
- US 4171959 A [0009]
- EP 2033945 A [0010] [0013] [0040]
- WO 2006135881 A [0011] [0012] [0025]
- EP 1254889 A [0014]
- JP 61012197 A [0015]
- WO 2010132259 A [0058]
- EP 244616 A [0068]
- WO 9424231 A [0068]
- WO 9703946 A [0069]
- DE 19620262 A [0070]
- WO 9603367 A [0071]
- WO 9603479 A [0071]
- EP 476485 A [0072]
- EP 307815 A [0073]
- WO 8701126 A [0073]
- EP 639632 A [0074]
- EP 310875 A [0075] [0083]
- EP 356725 A [0075] [0083]
- EP 700985 A [0075] [0083]
- US 4877416 A [0075] [0083]
- DE 3838918 A [0076] [0084]
- EP 831141 A [0078] [0146]
- DE 3826608 A [0085]
- DE 4142241 A [0085]
- DE 4309074 A [0085]
- EP 452328 A [0085]
- EP 548617 A [0085]
- DE 10102913 A [0087]
- WO 9929748 A [0099]
- WO 2005054314 A [0101]
- WO 2004035715 A [0104]
- EP 061895 A [0105]
- US 4491455 A [0105]
- WO 9318115 A [0118]
- EP 261957 A [0119]
- WO 0044857 A [0120]
- WO 98004656 A [0122]
- US 6743266 B2 [0122]
- WO 0047698 A [0138]
- US 3522179 A [0144]
- US 4234435 A [0144]
- US 4849572 A [0144]
- US 4904401 A [0144]
- US 5569644 A [0144]
- US 6165235 A [0144]
- US 5725611 A [0145]
- US 5876468 A [0146]
- EP 1233990 A [0146]
- EP 1226188 A [0146]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **N. A. PLATÉ ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0104]
- Amines, aliphatic. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry [0106]