



(11) **EP 3 940 043 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2022 Patentblatt 2022/03

(21) Anmeldenummer: **21177666.1**

(22) Anmeldetag: **04.06.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10L 1/16 ^(2006.01) **C10L 10/04** ^(2006.01)
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/222** ^(2006.01)
C10N 20/04 ^(2006.01) **C10N 30/12** ^(2006.01)
C10N 30/00 ^(2006.01) **C10N 70/00** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C10L 10/04; C10L 1/146; C10L 1/1641;
C10L 1/2222; C10L 2200/0423; C10L 2200/043;
C10L 2200/0446; C10L 2200/0476; C10L 2270/023;
C10L 2270/026; C10M 2205/028; C10M 2215/02;
C10N 2020/04; C10N 2030/12; C10N 2030/70;
(Forts.)

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **14.07.2020 EP 20185696**

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

(72) Erfinder:
• **GARCIA CASTRO, Ivette**
67056 Ludwigshafen (DE)
• **MEZGER, Jochen**
67056 Ludwigshafen (DE)
• **PERETOLCHIN, Maxim**
67056 Ludwigshafen (DE)
• **FLORES-FIGUEROA, Aaron**
67056 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
GBI-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **KORROSIONSINHIBITOREN FÜR KRAFT- UND SCHMIERSTOFFE**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verwendungen von Korrosionsinhibitoren in Kraft- und Schmierstoffen.

EP 3 940 043 A1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)
C10N 2070/00

C-Sets

C10L 1/1641, C10L 1/1963, C10L 1/1966;

C10M 2205/028, C10M 2209/084,

C10M 2209/086

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verwendungen von Korrosionsinhibitoren in Kraft- und Schmierstoffen.

[0002] Korrosionsinhibitoren sind gängige Additive in Kraft- und Schmierstoffen, die oftmals auf säuregruppenhaltigen Strukturen beruhen, z.B. Dimerfettsäuren.

[0003] Nachteilig an diesen Korrosionsinhibitoren ist, daß sie insbesondere in Gegenwart von Metall-, insbesondere Calcium-Ionen zu Ausfällungen neigen und dadurch ihre korrosionsinhibierende Wirkung vermindert wird. Die durch diese Ausfällungen gebildeten Ablagerungen können darüber hinaus die Funktionsweise von Motoren, Motorbestandteilen oder Teilen des Kraftstoffsystems, insbesondere dem Einspritzsystem, speziell den Einspritzpumpen oder -düsen, beeinträchtigen.

[0004] Unter dem "Einspritzsystem" wird dabei der Teil des Kraftstoffsystems in Kraftfahrzeugen von Kraftstoffpumpe bis einschließlich Injektorauslass verstanden. Als "Kraftstoffsystem" werden dabei die Bauteile von Kraftfahrzeugen verstanden, die mit dem jeweiligen Kraftstoff in Kontakt stehen, bevorzugt der Bereich von Tank bis einschließlich Injektorauslass.

[0005] Es stelle eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Korrosion nicht nur im Einspritzsystem wirken, sondern auch im übrigen Kraftstoffsystem, hier insbesondere gegen Korrosion in Kraftstofffiltern und -pumpen.

[0006] WO 2015/113681 beschreibt Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivaten und α -Olefinen mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen, als Additive in Kraft- oder Schmierstoffen.

[0007] WO 2015/114029 beschreibt Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivaten und α -Olefinen mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen, sowie optional weiteren Monomeren als Korrosionsinhibitoren in Kraft- oder Schmierstoffen.

[0008] Nachteilig ist, daß diese Produkte eine hohe Viskosität aufweisen und in Kraftstoffen und Lösungsmitteln nur schwer aufzulösen sind.

[0009] WO 2018/007375, beschreibt die Verwendung von Terpolymeren aus C20-C24 Olefin, Maleinsäureanhydrid und Laurylacrylat in Kraftstoffen zur Entfernung und/oder Verhinderung von Ablagerungen im Kraftstoffsystem und/oder Einspritzsystem von direkteinspritzenden Diesel- und/oder Benzinmotoren.

[0010] Es bestand daher die Aufgabe, Korrosionsinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die eine erhöhte Verträglichkeit gegen Calcium-Ionen und eine gute Verträglichkeit und Formulierbarkeit in Kraftstoffadditivpaketen zeigen und dabei ihre Wirkung als Korrosionsinhibitor behalten.

[0011] Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure,

(B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen,

(C) optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden, aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und

(D) mindestens einem (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten, als Korrosionsinhibitoren in Kraft- oder Schmierstoffen, bevorzugt in Kraftstoffen, besonders bevorzugt in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.

[0012] Die beschriebenen Polymere zeigen einen besonderen Vorteil in Kraft- oder Schmierstoffen, besonders in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.ppm, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.ppm und insbesondere mindestens 0,5 Gew.ppm.

[0013] Es stellt einen Vorteil der beschriebenen Polymere dar, daß sie ihre korrosionsinhibierende Wirkung auch in Gegenwart von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink zeigen, bevorzugt auch in Gegenwart von Erdalkalimetallen. Der Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen in Kraftstoffen rührt beispielsweise her durch Vermischung mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallhaltigen Schmierstoffen, beispielsweise in der Kraftstoffpumpe. Ferner können

[0014] Als Alkalimetalle zu nennen sind besonders Natrium und Kalium, insbesondere Natrium.

[0015] Als Erdalkalimetalle zu nennen sind besonders Magnesium und Calcium, insbesondere Calcium.

Ferner ist Zink hervorzuheben

[0016] Mit besonderem Vorteil sind die beschriebenen Polymere auch in Gegenwart von Calcium noch aktiv und zeigen keine Ausfällungen.

[0017] Die angegebenen Mengen an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink beziehen sich dabei jeweils auf einzelne Metallspezies.

A1) Spezielle Ausführungsformen

[0018] Spezielle Ausführungsformen der Erfindung sind:

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure,

(B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen,

(C) optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden, aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und

(D) mindestens einem (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten, als Korrosionsinhibitoren in Kraft- oder Schmierstoffen.

2. Verwendung nach der Ausführungsform 1 als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen.

3. Verwendung nach einer der vorstehenden Ausführungsformen als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.

4. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Kraftstoff ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen, Ottomotorkraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottomotorkraftstoffen.

5. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, wobei der Kraftstoff ein Ottomotorkraftstoff ist.

6. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei der Kraftstoff ein Dieselmotorkraftstoff ist.

Beschreibung des Copolymers

[0019] Bei dem Monomer (A) handelt es sich um mindestens eine, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau eine ethylenisch ungesättigte, bevorzugt α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevor-

zugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure, ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

[0020] Unter Derivaten werden dabei verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, sowie
- gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C₁-C₄-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt gemischte Methylethylester.

[0021] Bevorzugt handelt es sich bei den Derivaten um Anhydride in monomerer Form oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt um Anhydride in monomerer Form.

[0022] Unter C₁-C₄-Alkyl wird im Rahmen dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl verstanden, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl.

[0023] Bei der α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure handelt es sich um solche Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. deren Derivate, bei denen die Carboxylgruppe oder im Fall von Dicarbonsäuren mindestens eine Carboxylgruppe, bevorzugt beide Carboxylgruppen mit der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung konjugiert sind.

[0024] Beispiele für ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure, die nicht α,β -ethylenisch ungesättigt sind, sind *cis*-5-Norbornen-endo-2,3-dicarbonsäureanhydrid, *exo*-3,6-Epoxy-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid und *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure anhydrid.

[0025] Beispiele für α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Ethylacrylsäure, bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure, in dieser Schrift kurz als (Meth)acrylsäure bezeichnet, und besonders bevorzugt Acrylsäure.

[0026] Besonders bevorzugte Derivate von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-*n*-butylester und Methacrylsäuremethylester.

[0027] Beispiele für Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure (2-Methylenbutandisäure), Citraconsäure (2-Methylmaleinsäure), Glutaconsäure (Pent-2-en-1,5-dicarbonsäure), 2,3-Dimethylmaleinsäure, 2-Methylfumarsäure, 2,3-Dimethylfumarsäure, Methylenmalonsäure und Tetrahydrophthalsäure, bevorzugt um Maleinsäure und Fumarsäure und besonders bevorzugt um Maleinsäure und deren Derivate.

[0028] Insbesondere handelt es sich bei dem Monomer (A) um Maleinsäureanhydrid.

[0029] Bei dem Monomer (B) handelt es sich um mindestens ein, bevorzugt ein bis vier, besonders bevorzugt ein bis drei, ganz besonders bevorzugt ein oder zwei und insbesondere genau ein α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen. Die α -Olefine (B) weisen bevorzugt mindestens 14, besonders bevorzugt mindestens 16 und ganz besonders bevorzugt mindestens 18 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt weisen die α -Olefine (B) bis einschließlich 28, besonders bevorzugt bis einschließlich 26 und ganz besonders bevorzugt bis einschließlich 24 Kohlenstoffatome auf.

[0030] Bevorzugt kann es sich bei den α -Olefinen um lineare oder verzweigte, bevorzugt lineare 1-Alkene handeln.

[0031] Beispiele dafür sind 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen, 1-Hexacosen, wovon 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen und 1-Tetracosen, sowie deren Gemische bevorzugt werden.

[0032] Weitere Beispiele für α -Olefin (B) sind solche Olefine, bei denen es sich um Oligomere oder Polymere von C₂- bis C₁₂-Olefinen handelt, bevorzugt von C₃- bis C₁₀-Olefinen, besonders bevorzugt von C₄- bis C₆-Olefinen. Beispiele dafür sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, *iso*-Buten, Penten-Isomere sowie Hexen-Isomere, bevorzugt sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten und *iso*-Buten.

[0033] Namentlich als α -Olefine (B) genannt seien Oligomere und Polymere von Propen, 1-Buten, 2-Buten, *iso*-Buten, sowie deren Mischungen, besonders Oligomere und Polymere von Propen oder *iso*-Buten oder von Mischungen aus 1-Buten und 2-Buten. Unter den Oligomeren sind die Trimere, Tetramere, Pentamere und Hexamere sowie deren Gemische bevorzugt.

[0034] Zusätzlich zu dem Olefin (B) kann optional mindestens ein, bevorzugt ein bis vier, besonders bevorzugt ein bis drei, ganz besonders bevorzugt ein oder zwei und insbesondere genau ein weiteres, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisendes, aliphatisches oder cycloaliphatisches Olefin (C), das ein anderes als (B) ist, in das erfindungsgemäße Copolymer einpolymerisiert werden.

[0035] Bei den Olefinen (C) kann es sich um Olefine mit endständiger (α -) Doppelbindung handeln oder solche mit nicht-endständiger Doppelbindung, bevorzugt mit α -Doppelbindung. Bevorzugt handelt es sich bei dem Olefin (C) um Olefine mit 4 bis weniger als 12 oder mehr als 30 Kohlenstoffatomen. Sofern es sich bei dem Olefin (C) um ein Olefin mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen handelt, so weist dieses Olefin (C) keine α -ständige Doppelbindung auf.

[0036] Beispiele für aliphatische Olefine (C) sind 1-Buten, 2-Buten, *iso*-Buten, Penten-Isomere, Hexen-Isomere, Hepten-Isomere, Octen-Isomere, Nonen-Isomere, Decen-Isomere, Undecen-Isomere sowie deren Gemische.

[0037] Beispiele für cycloaliphatische Olefine (C) sind Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclodecen, Cyclodo-

decen, α - oder β -Pinen und deren Gemische, Limonen und Norbornen.

[0038] Weitere Beispiele für Olefine (C) sind mehr als 30 Kohlenstoffatome aufweisende Polymere von Propen, 1-Buten, 2-Buten oder iso-Buten oder solche enthaltende Olefingemische, bevorzugt von iso-Buten oder solches enthaltende Olefingemische, besonders bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 650 bis 3000, besonders bevorzugt 800 bis 1500 g/mol.

[0039] Bevorzugt weisen die iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltenden Oligomere oder Polymere einen hohen Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen (α -Doppelbindungen) auf, beispielsweise wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 70 Mol-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 80 Mol-%.

[0040] Für die Herstellung solcher iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltender Oligomere oder Polymere eignen sich als Isobuten-Quelle sowohl Rein-Isobuten als auch Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C4-Raffinate, insbesondere "Raffinat 1", C4-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C4-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Ein C4-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Weitere geeignete Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise der Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder der Produktstrom aus einer Metathese-Einheit, welche in der Regel nach üblicher Aufreinigung und/oder Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Geeignete C4-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den genannten C4-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. So besteht Raffinat 1 in der Regel im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Isobuten, 10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, 10 bis 40 Gew.-% cis- und trans-2-Buten sowie 2 bis 35 Gew.-% Butanen; beim erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren verhalten sich die unverzeigten Butene im Raffinat 1 in der Regel praktisch inert und nur das Isobuten wird polymerisiert. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Monomerquelle für die Polymerisation einen technischen C4-Kohlenwasserstoffstrom mit einem Isobuten-Gehalt von 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 99 Gew.-%, vor allem von 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere einen Raffinat 1-Strom, einen b/b-Strom aus einer FCC-Raffinerieeinheit, einen Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder einen Produktstrom aus einer Metathese-Einheit ein.

[0041] Insbesondere bei Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle hat sich die Verwendung von Wasser als alleinigem oder als weiterem Initiator bewährt, vor allem wenn man bei Temperaturen von -20°C bis $+30^{\circ}\text{C}$, insbesondere von 0°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, polymerisiert. Bei Temperaturen von -20°C bis $+30^{\circ}\text{C}$, insbesondere von 0°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, kann man bei Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle jedoch auch auf den Einsatz eines Initiators verzichten.

[0042] Das genannte Isobuten-haltige Monomergemisch kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen kommt. Es ist zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomergemisch entfernt.

[0043] Es können, wenn auch weniger bevorzugt, auch Monomermischungen von Isobuten beziehungsweise des Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs mit olefinisch ungesättigten Monomeren, welche mit Isobuten copolymerisierbar sind, umgesetzt werden. Sofern Monomermischungen des Isobutens mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden sollen, enthält die Monomermischung vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% und insbesondere wenigstens 20 Gew.-% Isobuten, und vorzugsweise höchstens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 90 Gew.-% und insbesondere höchstens 80 Gew.-% Comonomere.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Stoffgemisch der Olefine (B) und optional (C) gemittelt auf ihre Stoffmengen mindestens 12 Kohlenstoffatome auf, bevorzugt mindestens 14, besonders bevorzugt mindestens 16 und ganz besonders bevorzugt mindestens 17 Kohlenstoffatome auf.

[0045] So weist beispielsweise ein 2:3-Gemisch aus Docosen und Tetradecen einen gemittelten Wert für die Kohlenstoffatome von $0,4 \times 22 + 0,6 \times 14 = 17,2$ auf.

[0046] Die Obergrenze ist weniger relevant und beträgt in der Regel nicht mehr als 60 Kohlenstoffatome, bevorzugt nicht mehr als 55, besonders bevorzugt nicht mehr als 50, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 45 und insbesondere nicht mehr als 40 Kohlenstoffatome.

[0047] Das Monomer (D) ist mindestens ein, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau ein (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0048] Bevorzugte (Meth)acrylsäureester (D) sind (Meth)acrylsäureester von C_5 - bis C_{18} -Alkanolen, bevorzugt von n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), Tridecanol Isomerengemischen, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, Heptadecanol Isomerengemischen, n-Octadecanol, 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol. Dabei sind die Acrylester gegenüber den Methacrylestern bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Acrylsäuredodecylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Acrylsäure-2-propylheptylester.

[0049] In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei dem Alkohol um ein Gemisch aus 13 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkoholen, besonders bevorzugt erhältlich durch Oligomerisierung von C₂-C₆-Olefinen, insbesondere C₃- oder C₄-Olefinen, und anschließender Hydroformylierung.

[0050] In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei dem Alkohol um ein Gemisch aus 17 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkoholen, besonders bevorzugt um ein solches, das durch Hydroformylierung aus einem C₁₆-Olefin Gemisch erhältlich ist, das seinerseits durch Oligomerisierung eines Olefin Gemisches erhältlich ist, das überwiegend vier Kohlenstoffatome aufweisende Kohlenwasserstoffe enthält.

[0051] Im statistischen Mittel weist dieses Olefin Gemisch 15 bis 17 Kohlenstoffatome auf, bevorzugt 15,1 bis 16,9, besonders bevorzugt 15,2 bis 16,8, ganz besonders bevorzugt 15,5 bis 16,5 und insbesondere 15,8 bis 16,2.

[0052] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weist dieser Alkohol einen mittleren Verzweigungsgrad, gemessen als ISO-Index, von 2,8 bis 3,7 auf.

[0053] Insbesondere wird dieser Alkohol erhalten nach einem Verfahren wie beschrieben in WO 2009/124979 A1, dort besonders Seite 5, Zeile 4 bis Seite 16, Zeile 29, sowie der Beispiele von Seite 19, Zeile 19 bis Seite 21, Zeile 25, das hiermit durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

[0054] Nach diesem bevorzugten Verfahren läßt sich als Produkt der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ein C₁₇-Alkohol Gemisch mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften herstellen. Dabei wird zunächst aus dem Produkt der Olefinoligomerisierung ein C₁₆-Olefin Gemisch destillativ isoliert und erst anschließend dieses C₁₆-Olefin Gemisch einer Hydroformylierung unterzogen. Somit gelingt es, ein höher verzweigtes C₁₇-Alkohol Gemisch mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen.

[0055] Das Einbauverhältnis der Monomere (A) und (B) und (D) sowie optional (C) im aus dem Reaktionsschritt (I) erhaltenen Copolymer ist in der Regel wie folgt:

Das molare Verhältnis von (A) / ((B) und (C)) (in Summe) beträgt in der Regel von 10:1 bis 1:10, bevorzugt 8:1 bis 1:8, besonders bevorzugt 5:1 bis 1:5, ganz besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3, insbesondere 2:1 bis 1:2 und speziell 1,5:1 bis 1:1,5. Für den besonderen Fall von Maleinsäureanhydrid als Monomer (A) beträgt das molare Einbauverhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Monomeren ((B) und (C)) (in Summe) etwa 1:1. Um einen vollständigen Umsatz des α -Olefins (B) zu erzielen kann es dennoch sinnvoll sein, Maleinsäureanhydrid in einem leichten Überschuß gegenüber dem α -Olefin einzusetzen, beispielsweise 1,01 - 1,5:1, bevorzugt 1,02 - 1,4:1, besonders bevorzugt 1,05 - 1,3:1, ganz besonders bevorzugt 1,07 - 1,2:1 und insbesondere 1,1 - 1,15:1.

[0056] Das molare Verhältnis vom obligaten Monomer (B) zum optionalen Monomer (C), soweit es anwesend ist, beträgt in der Regel von 1 : 0,05 bis 10, bevorzugt von 1 : 0,1 bis 6, besonders bevorzugt von 1 : 0,2 bis 4, ganz besonders bevorzugt von 1 : 0,3 bis 2,5 und speziell 1 : 0,5 bis 1,5.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform ist zusätzlich zu Monomer (B) kein optionales Monomer (C) anwesend.

[0058] Der Anteil an einem oder mehreren der (Meth)acrylsäureester (D) bezogen auf die Menge der Monomere (A), (B) sowie optional (C) (in Summe) beträgt in der Regel 5 bis 200 mol%, bevorzugt 10 bis 150 mol%, besonders bevorzugt 15 bis 100 mol%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 50 mol% und insbesondere mehr als 20 bis 33 mol%.

[0059] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das Copolymer aus den Monomeren (A) und (B) und (D).

[0060] In einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) können die im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydrid- oder Carbonsäureesterfunktionalitäten teilweise oder vollständig hydrolysiert und/oder verseift werden. Bevorzugt werden im Reaktionsschritt (II) Anhydridfunktionalitäten hydrolysiert und Carbonsäureesterfunktionalitäten im wesentlichen intakt gelassen.

[0061] In einer weniger bevorzugten Ausführungsform bleiben mehr als 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt, bevorzugt mindestens 92%, besonders bevorzugt mindestens 94%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95%, insbesondere mindestens 97% und speziell mindestens 98%.

[0062] Es ist möglich, daß bis zu 99,9% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, bevorzugt bis zu 99,8%, besonders bevorzugt bis zu 99,7%, ganz besonders bevorzugt bis zu 99,5% und insbesondere bis zu 99%.

[0063] In einer weiteren weniger bevorzugten Ausführungsform wird der Reaktionsschritt (II) nicht durchlaufen, so daß 100% der im aus Reaktionsschritt (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten, besonders der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten intakt bleiben.

[0064] Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, den Reaktionsschritt (II) zu durchlaufen und mindestens 10% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten zu hydrolysieren bzw. verseifen. Besonders bevorzugt werden mindestens 25%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50%, insbesondere mindestens 75%, speziell mindestens 85% und sogar mindestens 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten hydrolysiert bzw. verseift. Bevorzugt werden im Reaktionsschritt (II) Anhydridfunktionalitäten hydrolysiert und Carbonsäureesterfunktionalitäten im wesentlichen intakt gelassen.

[0065] Bevorzugt werden die Anhydridfunktionalitäten vollständig hydrolysiert, besonders bevorzugt bis zu 99,9%,

ganz besonders bevorzugt bis zu 99,5%, insbesondere bis zu 99% und speziell bis zu 95%.

[0066] Eine Hydrolyse in Reaktionsschritt (II) wird dann durchlaufen, wenn als Derivat des Monomers (A) ein Anhydrid, bevorzugt das Anhydrid einer Dicarbonsäure eingesetzt wird, wohingegen bei Einsatz eines Esters als Monomer (A) eine Verseifung bzw. Hydrolyse durchlaufen werden kann.

[0067] Für eine Hydrolyse wird bezogen auf die enthaltenen Anhydridfunktionalitäten die Menge Wasser hinzugegeben, die dem gewünschten Hydrolysegrad entspricht und das aus (I) erhaltene Copolymer in Gegenwart des zugegebenen Wassers erwärmt. Im Fall einer bevorzugten vollständigen Hydrolyse von Anhydridgruppen kann auch mehr als die erforderliche äquimolare Menge Wasser zugegeben werden, beispielsweise die mindestens 1,05-fache, bevorzugt die mindestens 1,1-fache, besonders bevorzugt die mindestens 1,2-fache und ganz besonders bevorzugt die mindestens 1,25-fache molare Menge Wasser. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 20 bis 150°C ausreichend, bevorzugt 60 bis 100°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden, um das Entweichen von Wasser zu verhindern. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden in der Regel selektiv die Anhydridfunktionalitäten im Copolymer umgesetzt, wohingegen etwaige im Copolymer enthaltene Carbonsäureesterfunktionalitäten nicht oder zumindest nur untergeordnet reagieren.

[0068] Für eine Verseifung wird das Copolymer mit einer Menge einer starken Base in Gegenwart von Wasser umgesetzt, die dem gewünschten Verseifungsgrad entspricht.

[0069] Als starke Basen können bevorzugt Hydroxide, Oxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen eingesetzt werden.

[0070] Das aus (I) erhaltene Copolymer wird dann in Gegenwart des zugegebenen Wassers und der starken Base erwärmt. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 20 bis 130°C ausreichend, bevorzugt 50 bis 110°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden.

[0071] Es ist auch möglich, die Carbonsäureesterfunktionalitäten mit Wasser in Gegenwart einer Säure zu hydrolysieren. Als Säuren werden dabei bevorzugt Mineral-, Carbon-, Sulfon- oder phosphorhaltige Säuren mit einem pKs-Wert von nicht mehr als 5, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 eingesetzt.

[0072] Beispiele sind Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Salicylsäure, substituierte Bernsteinsäuren, am Aromaten substituierte oder unsubstituierte Benzolsulfonsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, denkbar ist auch der Einsatz von sauren Ionenaustauscherharzen.

[0073] Das aus (I) erhaltene Copolymer wird dann in Gegenwart des zugegebenen Wassers und der Säure erwärmt. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 40 bis 200°C ausreichend, bevorzugt 80 bis 150°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden.

[0074] Sollten die aus Schritt (II) erhaltenen Copolymere noch Reste von Säureanionen enthalten, so kann es bevorzugt sein, diese Säureanionen mit Hilfe eines Ionenaustauschers aus dem Copolymer zu entfernen und bevorzugt gegen Hydroxidionen oder Carboxylationen, besonders bevorzugt Hydroxidionen auszutauschen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die im Copolymer enthaltenen Säureanionen Halogenide, schwefelhaltig oder stickstoffhaltig sind.

[0075] Das aus Reaktionsschritt (II) erhaltene Copolymer weist in der Regel ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 0,5 bis 20 kDa auf, bevorzugt 0,6 bis 15, besonders bevorzugt 0,7 bis 7, ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 und insbesondere 1,5 bis 54 kDa auf (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

[0076] Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n beträgt zumeist von 0,5 bis 10 kDa, bevorzugt 0,6 bis 5, besonders bevorzugt 0,7 bis 4, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 kDa auf (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

[0077] Die Polydispersität beträgt in der Regel von 1 bis 10, bevorzugt von 1,1 bis 8, besonders bevorzugt von 1,2 bis 7, ganz besonders bevorzugt von 1,3 bis 5 und insbesondere von 1,5 bis 3.

[0078] Die Säurezahlen gemäß DIN EN ISO 2114 (Titration mit KOH, potentiometrisch) der Copolymere nach Durchlaufen des Reaktionsschrittes (II) (bezogen auf den Festkörper in Abwesenheit von Lösungsmittel) liegen bevorzugt von 5 bis 100 mg KOH/g Copolymer, besonders bevorzugt von 7 bis 90 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 80 mg/g Copolymer.

[0079] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere einen hohen Anteil an benachbarten Carbonsäuregruppen, was durch eine Messung der Adjazenz (engl. Adjacency) bestimmt wird. Dazu wird eine Probe des Copolymers für eine Dauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von 290 °C zwischen zwei Teflonfolien getempert und an einer blasenfreien Stelle ein FTIR Spektrum aufgenommen. Von den erhaltenen Spektren wird das IR-Spektrum von Teflon subtrahiert, die Schichtdicke bestimmt und der Gehalt an cyclischem Anhydrid bestimmt.

[0080] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Adjazenz mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 15%, besonders bevorzugt mindestens 20%, ganz besonders bevorzugt mindestens 25% und insbesondere mindestens 30%.

Verwendung

[0081] Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Inhibierung der Korrosion von Eisen-, Stahl-, Magnesium-,

Aluminium- und/oder Buntmetalloberflächen, sowie deren Legierungen.

[0082] Unter den Buntmetallen sind dabei Kupfer, Zink und deren Legierungen bevorzugt, sowie Messing und Bronze.

[0083] Besonders bevorzugt wird die Korrosion von Stahloberflächen inhibiert.

5 **[0084]** Die beschriebenen Polymere werden Kraftstoffen, die optional den oben spezifizierten Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink aufweisen können, in der Regel in Mengen von 1 bis 60, bevorzugt 5 bis 40 Gew. ppm zugesetzt.

[0085] Häufig werden die beschriebenen Polymere in Form von Kraftstoffadditivgemischen eingesetzt, zusammen mit üblichen Additiven:

10 Im Falle von Dieselmotoren sind dies in erster Linie übliche Detergenz-Additive, Trägeröle, Kaltfließverbesserer, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Polymere, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0086] Demgemäß ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

15 - in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure,

20 (B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen,

(C) optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden, aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und

25 (D) mindestens einem (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

gefolgt von

30 - in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten,

35 **[0087]** in Additivpaketen, enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Detergenz-Additiven, Trägerölen, Kaltfließverbesserern, Schmierfähigkeitsverbesserern (Lubricity Improver), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Polymere, Demulgatoren, Dehazern, Antischaummitteln, Cetanzahlverbesserern, Verbrennungsverbesserern, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccenen, Metalldeaktivatoren, Farbstoffen und Lösungsmitteln, zur Verminderung der Korrosion in Dieselmotoren, die optional einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen können.

40 **[0088]** Im Falle von Ottomotoren sind dies vor allem Schmierfähigkeitsverbesserer (Friction Modifier), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Polymere, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0089] Demgemäß ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

45 - in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure,

(B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen,

50 (C) optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden, aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und

(D) mindestens einem (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

gefolgt von

55 - in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten,

[0090] in Additivpaketen, enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schmierfähigkeitsverbesserern (Friction Modifier), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Polymere, Demulgatoren, Dehazern, Antischaummitteln, Verbrennungsverbesserern, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatika, Metallocenen, Metalldeaktivatoren, Farbstoffen und Lösungsmitteln, zur Verminderung der Korrosion in Ottokraftstoffen, die optional einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen können.

[0091] Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:

B1) Detergenz-Additive

[0092] 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) Carbonsäureesterguppen;

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

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

[0093] Unter diesen sind die Detergens-Additive (Da), (Dh) und (Di) bevorzugt, besonders bevorzugt sind die Detergens-Additive (Da) und (Di) und ganz besonders bevorzugt (Da).

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

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

Mono- oder Polyaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000, besonders bevorzugt 500 bis 2500 und insbesondere 700 bis 2500. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, das bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethyl-aminopropylamin, 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.

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

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

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

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

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

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

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

[0103] Carbonsäureestergruppen (Dg) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 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.

[0104] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder insbesondere Imidogruppen (Dh) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n =$ vorzugsweise 300 bis 5000, besonders bevorzugt 300 bis 3000, stärker bevorzugt 500 bis 2500, noch stärker bevorzugt 700 bis 2500 und insbesondere 800 bis 1500, mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg in einer En-Reaktion oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. 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.

[0105] Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, die erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit Detergenz-Additiven (Da) einzusetzen, die einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlungemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 und mindestens eine Mono- oder Polyaminogruppe mit bis zu 6 Stickstoffatomen aufweisen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat. Besonders bevorzugt sind Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine als Detergenz-Additive (Da), die auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten mit $M_n = 500$ bis 2500 durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind.

[0106] In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 2012/004300, dort bevorzugt Seite 5, Zeile 18 bis Seite 33, Zeile 5, besonders bevorzugt des Herstellungsbeispiels 1, was hiermit jeweils durch Bezugnahme ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

[0107] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 2014/195464, dort bevorzugt Seite 5, Zeile 21 bis Seite 47, Zeile 34, besonders bevorzugt der Herstellungsbeispiele 1 bis 17.

[0108] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 11/95819 A1, dort bevorzugt Seite 4, Zeile 5 bis Seite 13, Zeile 26, besonders bevorzugt Herstellungsbeispiel 2.

[0109] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 11/110860 A1, dort bevorzugt Seite 4, Zeile 7 bis Seite 16, Zeile 26, besonders bevorzugt der Herstellungsbeispiele 8, 9, 11 und 13.

[0110] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 06/135881 A2, dort bevorzugt Seite 5, Zeile 14 bis Seite 12, Zeile 14, besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 4.

[0111] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 10/132259 A1, dort bevorzugt Seite 3, Zeile 29 bis Seite 10, Zeile 21, besonders bevorzugt Beispiel 3.

[0112] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 08/060888 A2, dort bevorzugt Seite 6, Zeile 15 bis Seite 14, Zeile 29, besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 4.

[0113] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in GB 2496514 A, dort bevorzugt Absätze [00012] bis [00039], besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 3.

[0114] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 2013 070503 A1, dort bevorzugt Absätze [00011] bis [00039], besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 5.

[0115] 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.

[0116] 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

[0117] 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 Hoch-

druck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

[0118] 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.

[0119] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0120] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - bis C_{30} -alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkyl-cyclohexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Amino-gruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly- C_2 - bis C_6 -Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0121] 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.

[0122] 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.

[0123] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, vorzugsweise etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 30 C_3 - bis C_6 -Alkylenoxideinheiten, z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C_6 - bis C_{18} -Alkylrest steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C_6 - bis C_{18} -Alkoholen mit C_3 - bis C_6 -Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C_6 - C_{18} -Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethyl-hexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol und deren Konstitutions- und Stellungsisomere. Die Alkohole können sowohl in Form der reinen Isomere als auch in Form technischer Gemische eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Alkohol ist Tridecanol. Beispiele für C_3 - bis C_6 -Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylen-oxid, Butylenoxid, wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders bevorzugt sind hierunter C_3 - bis C_4 -Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

[0124] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913 beschrieben sind.

[0125] Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

[0126] 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

[0127] Geeignete Kaltfließverbesserer sind im Prinzip alle organischen Verbindungen, welche in der Lage sind, das Fließverhalten von Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldieselkraftstoffen in der Kälte zu verbessern. Zweckmäßigerweise müssen sie eine ausreichende Öllöslichkeit aufweisen. Insbesondere kommen hierfür die üblicherweise bei Mitteldestillaten aus fossilem Ursprung, also bei üblichen mineralischen Dieseldieselkraftstoffen, eingesetzten Kaltfließverbesserer ("middle distillate flow improvers", "MDFI") in Betracht. Jedoch können auch organische Verbindungen verwendet werden, die beim Einsatz in üblichen Dieseldieselkraftstoffen zum Teil oder überwiegend die Eigenschaften eines Wax Anti-Settling Additivs ("WASA") aufweisen. Auch können sie zum Teil oder überwiegend als Nukleatoren wirken. Es können aber auch Mischungen aus als MDFI wirksamen und/oder als WASA wirksamen und/oder als Nukleatoren wirksamen

organischen Verbindungen eingesetzt werden.

[0128] 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.

[0129] 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.

[0130] 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.

[0131] Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

[0132] 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.

[0133] 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.

[0134] 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.

[0135] Beispiele für geeignete Carbonsäurealkenylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentensäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononensäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenylester, 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").

[0136] Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

[0137] 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.

[0138] 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.

[0139] 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.

[0140] 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.

[0141] 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

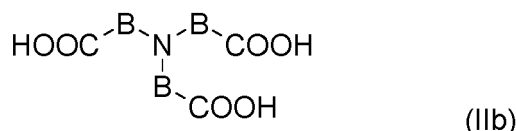
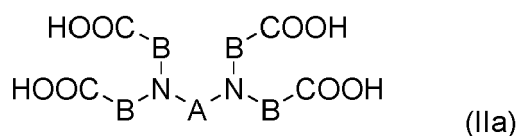
mit einem Alkohol mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen erhältlich. Weitere geeignete Kammpolymere sind Copolymere von α -Olefinen und veresterten Comonomeren, beispielsweise veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid oder veresterte Copolymere von Styrol und Fumarsäure. Geeignete Kammpolymere 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. Plate und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974)" beschrieben sind. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet.

[0142] Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Poly-oxyalkylenester, Polyoxyalkylenether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 5000. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 061 895 sowie in der US 4 491 455 beschrieben. Besondere Polyoxyalkylenverbindungen basieren auf Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Weiterhin sind Polyoxyalkylenmono- und -diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure geeignet.

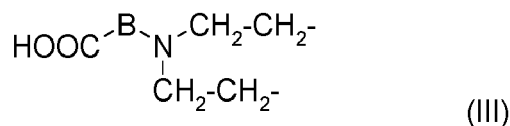
[0143] Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel $>NR^7$, worin 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.

[0144] Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) mit primären oder sekundären Aminen. Die diesem Umsetzungsprodukt zugrundeliegenden mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) enthalten vorzugsweise 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.

[0145] Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb



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



darstellt und die Variable B eine C₁- bis C₁₉-Alkylengruppe bezeichnet. Die Verbindungen der allgemeinen Formel IIa und IIb weisen insbesondere die Eigenschaften eines WASA auf.

[0146] 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.

[0147] 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.

[0148] C₁- bis C₁₉-Alkylengruppen der Variablen B sind vor beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, Tetradecamethylen, Hexadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und insbesondere Methylen. Vorzugsweise umfasst die Variable B 1 bis 10, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

[0149] 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.

[0150] 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.

[0151] 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.

[0152] Typische Beispiele für derartige Komponenten (K4) sind Umsetzungsprodukte der Nitrilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetra-essigsäure 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.

[0153] 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.

[0154] 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.

[0155] 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.

[0156] 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.

[0157] Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieselmkraftstoff 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

[0158] 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) Andere Korrosionsinhibitoren als das beschriebene Copolymer

[0159] Geeignete Korrosionsinhibitoren sind z.B. Bernsteinsäureester, vor allem mit Polyolen, Fettsäurederivate, z.B. Ölsäureester, oligomerisierte Fettsäuren, substituierte Ethanol-amine und Produkte, die unter dem Handelsnamen RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Deutschland), Irgacor® L12 (BASF SE) oder HiTEC 536 (Ethyl Corporation) vertrieben werden.

B6) Demulgatoren

[0160] Geeignete Demulgatoren sind z.B. die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkyl-substituier-ten Phenol- und Naphthalinsulfonaten und die Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, außerdem neutrale Verbindungen wie Alkoholalkoxylate, z.B. Alkoholethoxylate, Phenolalkoxylate, z.B. tert-Butylphenoethoxylat oder tert-Pentylphenoethoxylat, Fettsäuren, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.

B7) Dehazer

[0161] Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antischaummittel

[0162] Geeignete Antischaummittel sind z.B. Polyether-modifizierte Polysiloxane, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) und RHODOSIL (Rhone Poulenc).

B9) Cetanzahlverbesserer

[0163] Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

B10) Antioxidantien

[0164] 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

[0165] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propan-diamin.

B12) Lösungsmittel

[0166] Geeignete sind z.B. unpolare organische Lösungsmittel wie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylole, "white spirit" und Produkte, die unter dem Handelsnamen SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) und EXXSOL (ExxonMobil) vertrieben werden, sowie polare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole

wie 2-Ethylhexanol, Decanol und Isotridecanol. Derartige Lösungsmittel gelangen meist zusammen mit den vorgenannten Additiven und Co-Additiven, die sie zur besseren Handhabung lösen oder verdünnen sollen, in den Dieselmotoren.

C) Kraftstoffe

[0167] Das erfindungsgemäße Additiv eignet sich in hervorragender Weise als Kraftstoffzusatz und kann im Prinzip in jeglichen Kraftstoffen eingesetzt werden. Es bewirkt eine ganze Reihe von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Kraftstoffen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv in Mitteldestillat-Kraftstoffen, insbesondere Dieselmotoren, eingesetzt.

[0168] 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.

[0169] Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft im Prinzip jegliche Kraftstoffe, bevorzugt Diesel- und Ottokraftstoffe.

[0170] 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.

[0171] 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.).

[0172] Die erfindungsgemäße Verwendung in Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, betrifft auch Mischungen aus solchen Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen (Biodiesel). Derartige Mischungen werden 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.

[0173] 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"), Tierfettmethylester ("FME"), Talgmethylester ("TME"), Methylester von wiedergewonnenen Pflanzenölen, aufbereiteten Altspeiseölen und -frittierfetten, used vegetable oil ("UVO"), waste vegetable oil ("WVO"), used cooking oil methyl ester ("UCOME"), Tallöl methylester und Rapsölmethylester ("RME").

[0174] 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.

[0175] 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.

[0176] 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. Analytik

5 GPC-Analytik

[0177] Wenn nicht anders angegeben wurde das massenmittlere M_w und zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Copolymere mittels Gel-Permeations-Chromatographie gemessen (GPC). GPC-Trennung erfolgte über zwei PLge Mixed B-Säulen (Agilent) in Tetrahydrofuran bei 35 °C. Die Kalibrierung erfolgte mittels eines engverteilten Polystyrol-

10 standards (Firma PSS, Deutschland) mit Molekulargewicht 162-50400 Da. Hexylbenzol wurde als Marker für niedriges Molekulargewicht verwendet.

B. Herstellungsbeispiele

15 Synthesebeispiel 1

[0178]

Vorlage: 131,43 g C_{20} - C_{24} Olefin und 154,29 g Solvesso® 150

20 Zulauf 1: 43,50 Maleinsäureanhydrid (beheizt bei 80°C)

Zulauf 2: 25,08 g Laurylacrylat

Zulauf 3: 2,31 g Di- tert. Butylperoxid gelöst in 13,07 g von Solvesso® 150

In einem 1 Liter Pilotwerkührer wurde die Vorlage aufgeheizt bis 150°C.

Zulauf 1, 2 und 3 (Molverhältnis der Monomere zueinander 0,45 : 0,45 : 0,1) wurden innerhalb von 3 Stunden

25 zudosiert und anschließend wurde 1 Stunde nachpolymerisiert.

[0179] In einem Reaktor (1 Liter Pilotwerkührer) wurden 131,43 g C_{20} - C_{24} Olefin und 154,29 g Solvesso® 150 vorgelegt. Die Mischung wurde unter einem Stickstoffstrom und unter Rühren auf 150°C erhitzt. Hierzu gab man innerhalb

30 von 3 Stunden 2,31 g Di- tert. Butylperoxid gelöst in 13,07 g von Solvesso® 150, geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (43,50 g Maleinsäureanhydrid, beheizt bei 80°C) sowie 25,08 g Laurylacrylat. Der Reaktionsansatz wurde bei 150°C für eine weitere Stunde gerührt und dann abgekühlt.

[0180] Das Produkt weist einen Feststoffgehalt von 54,3 % auf (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100°C).

[0181] 110,50 g des so hergestellten Produktes wurden zusammen mit 2,63 g Wasser (1,1 Äquivalente bezogen auf mol Maleinsäureanhydrid) vermischt und bei 95°C über 3 Stunden gerührt. Anschließend wurde das nicht umgesetzte

35 Wasser abdestilliert.

[0182] Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 62,7% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100°C).

[0183] Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein M_n = 1400 g/mol, M_w = 2920 g/mol, was einer Polydispersität von 2,1 entspricht.

40

Synthesebeispiel 2

[0184] Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben wurde ein Copolymer aus C_{20} - C_{24} Olefin, Maleinsäureanhydrid und Laurylacrylat im Molverhältnis 0,43 : 0,43 : 0,14 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen

45 auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.

[0185] Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 57,7% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100°C).

[0186] Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein M_n = 1450 g/mol, M_w = 2970 g/mol, was einer Polydispersität von 2,1 entspricht.

50

Synthesebeispiel 3

[0187] Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben wurde ein Copolymer aus C_{20} - C_{24} Olefin, Maleinsäureanhydrid und Laurylacrylat im Molverhältnis 0,35 : 0,35 : 0,3 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen

55 auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.

[0188] Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 64,4% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100 °C).

[0189] Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein M_n = 1880 g/mol, M_w = 4330 g/mol, was einer Polydispersität

von 2,3 entspricht.

Synthesebeispiel 4

- 5 **[0190]** Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben wurde ein Copolymer aus C₂₀-C₂₄ Olefin, Maleinsäureanhydrid und Laurylacrylat im Molverhältnis 0,4 : 0,4 : 0,2 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.
- [0191]** Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 58,8% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100 °C).
- 10 **[0192]** Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1690 g/mol, Mw = 4070 g/mol, was einer Polydispersität von 2,4 entspricht.

Synthesebeispiel 5

- 15 **[0193]** Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben, wurde ein Copolymer aus C₂₀-C₂₄ Olefin, Maleinsäureanhydrid und 2-Ethylhexylacrylat im Molverhältnis 0,35 : 0,35 : 0,3 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.
- [0194]** Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 61,2% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100 °C).
- 20 **[0195]** Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1540 g/mol, Mw = 3080 g/mol, was einer Polydispersität von 2 entspricht.

Synthesebeispiel 6

- 25 **[0196]** Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben wurde ein Copolymer aus C₂₀-C₂₄ Olefin, Maleinsäureanhydrid und 2-Ethylhexylacrylat im Molverhältnis 0,4 : 0,4 : 0,2 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.
- [0197]** Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 58,3% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100 °C).
- 30 **[0198]** Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1500 g/mol, Mw = 3030 g/mol, was einer Polydispersität von 2 entspricht.

Synthesebeispiel 7

- 35 **[0199]** Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben wurde ein Copolymer aus C₂₀-C₂₄ Olefin, Maleinsäureanhydrid und 2-Ethylhexylacrylat im Molverhältnis 0,45 : 0,45 : 0,1 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.
- [0200]** Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 58,3% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100 °C).
- 40 **[0201]** Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1440 g/mol, Mw = 2970 g/mol, was einer Polydispersität von 2,1 entspricht.

Vergleichsprodukt 1

- 45 **[0202]** Wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben wurde ein Copolymer aus C₂₀-C₂₄ Olefin, Maleinsäureanhydrid, jedoch ohne Acrylat im Molverhältnis 1:1 hergestellt und mit 1,1 Äquivalenten vollentsalztem Wasser (bezogen auf mol Maleinsäureanhydrid) hydrolysiert.
- [0203]** Der Feststoffgehalt des hydrolysierten Produktes beträgt 55% (gemessen nach 2 Stunden unter Vakuum bei 100 °C).
- 50 **[0204]** Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1210 g/mol, Mw = 2330 g/mol, was einer Polydispersität von 1,9 entspricht.

C. Anwendungsbeispiele

55 Korrosionstests

[0205] Mit den Copolymeren aus den obigen Synthesebeispielen wurden in Tabelle 1 angegebenen Formulierungen hergestellt:

Tabelle 1

	Polyisobutenamin* + Trägeröl** [mg/kg]	Lösungsmittel/ Dehazer*** [mg/kg]	Korrosionsschutzkomponente	Rating nach NACE
Formulierung 1	443	47	4 mg/kg Dimerfettsäure****	B/A
Formulierung 2	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 1	B+
Formulierung 3	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 2	B
Formulierung 4	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 3	B
Formulierung 5	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 4	B+
Formulierung 6	443	47	4 mg/kg Vergleichsprodukt 1	B++
Formulierung 7	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 7	A
Formulierung 8	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 6	B
Formulierung 9	443	47	4 mg/kg Synthesebeispiel 5	A
* Polyisobutenamin: Aus Polyisobuten der zahlenmittleren Molmasse 1000 g/mol durch Hydroformylierung und Aminierung erhältliches, handelsübliches Polyisobutenamin ** Trägeröl: Polypropylenglykol der Molmasse 1000 g/mol *** kommerziell verfügbarer Dehazer Kerocom® 3655 der BASF, Ludwigshafen **** Dimerfettsäure: dimere Ölsäure; CAS: 61788-89-4 als Korrosionsinhibitor, 20%ig in Solvent Naphtha				

1) Stahlkorrosionstest nach ASTM D 665 A

[0206] Als Kraftstoff wurde ein E0 Referenzkraftstoff gemäß CEC RF-12-09 eingesetzt. Die in Tabelle 1 angegebenen Formulierungen wurden einem Korrosionstest nach ASTM D 665 A unterworfen und lieferten die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse.

[0207] Die Bewertung erfolgte folgendermaßen:

A	100% rostfrei
B++	0,1 % oder weniger der gesamten Oberfläche verrostet
B+	0,1 % bis 5% der gesamten Oberfläche verrostet
B	5 % bis 25% der gesamten Oberfläche verrostet
C	25 % bis 50% der gesamten Oberfläche verrostet
D	50 % bis 75% der gesamten Oberfläche verrostet
E	75 % bis 100% der gesamten Oberfläche verrostet

2) Calciumverträglichkeitstest:

[0208] 100 ml Motorenöl (Shell Helix®, Figur 1 und 2, jeweils Becherglas ganz links, mit einem Ca-Gehalt von 1500 ppm, Mg-Gehalt 1100 ppm und Zn-Gehalt 1300 ppm) wurden im Becherglas auf 70°C erhitzt und anschließend 1 ml Korrosionsinhibitor zugesetzt. Sollte die Lösung noch klar sein, gibt man weitere 1 ml Inhibitor zu. Wenn sich die Lösung trübt, gilt der Test als nicht bestanden (z.B. Figur 1 und 2, jeweils rechtes Becherglas mit Dimerfettsäure als Vergleich).

[0209] Figur 1 zeigt als zweites Becherglas von links das mit 2 ml des Synthesebeispiels 1 versetzte, klar bleibende Öl. Im dritten Becherglas von links wurden dem Öl 2 ml des Synthesebeispiels 4 zugesetzt. Das Öl bleibt jeweils klar.

[0210] Figur 2 zeigt als zweites Becherglas von links das mit 2 ml des Synthesebeispiels 2 versetzte, klar bleibende Öl. Im dritten Becherglas von links wurden dem Öl 2 ml des Synthesebeispiels 3 zugesetzt. Das Öl bleibt jeweils klar.

Verträglichkeitsprüfung

[0211] Lösungsversuch 1: Zur Prüfung der Lösungseigenschaften wurden 1,600 g des Produktes aus Synthesebeispiel 6 in einer 100 ml Laborflasche bei Raumtemperatur vorgelegt und mit 39,68 g Polyisobutenamin (siehe Tabelle 1), 31,2 g eines Trägeröls analog Eintrag 2 der Tabelle 1 in WO 00/02978 und 7,52 g Kerosin versetzt.

[0212] Lösungsversuch 2: Zum Vergleich wurden 1,696 g Vergleichsprodukt 1 vorgelegt und mit 39,648 g Polyisobutenamin (siehe Tabelle 1), 31,168g KC 3489 und 7,488g Kerosin versetzt wie bei Lösungsversuch 1.

[0213] Beide Proben wurden jeweils mit den gleichen Rührstäbchen versehen und 5 Minuten bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer gerührt.

[0214] In Lösungsversuch 1 sind nach 5 Minuten Rühren lediglich leichte Schlieren zu erkennen, das Produkt blieb jedoch in der flüssigen Phase verteilt und setzte sich nicht ab.

[0215] In Lösungsversuch 2 war auch nach 5 Minuten Rühren am Boden der Laborflasche noch deutlich eine nicht aufgelöste Phase des Produktes zu erkennen.

[0216] Man erkennt also, daß die erfindungsgemäßen Produkte in Lösungsmitteln besser auflösbar sind als die Produkte gemäß der WO 2015/114029.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von
- (A)mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure,
- (B)mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen,
- (C)optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden, aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und
- (D)mindestens einem (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten,
- als Korrosionsinhibitoren in Kraft- oder Schmierstoffen, bevorzugt in Kraftstoffen, besonders bevorzugt in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Alkalimetalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Natrium und Kalium.

3. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Erdalkalimetalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Calcium.

4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Komponente (A) um Maleinsäureanhydrid handelt.

5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen, 1-Hexacosen, wovon 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen und deren Gemischen.

6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** keine Komponente (C) anwesend ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, Penten-Isomere, Hexen-Isomere, Hepten-Isomere, Octen-Isomere, Nonen-Isomere, Decen-Isomere, Undecen-Isomere und deren Gemische.
- 5 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei Komponente (C) um mindestens ein mehr als 30 Kohlenstoffatome aufweisendes Polymer von Propen, 1-Buten, 2-Buten oder iso-Buten oder solche enthaltende Olefingemische mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 5000 g/mol handelt.
- 10 9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Komponente (D) um mindestens einen (Meth)acrylsäureester von C_5 - bis C_{18} -Alkanolen handelt.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäuredodecylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Acrylsäure-2-propylhe-
15 ptylester.
11. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Kraftstoff ausgewählt ist unter Dieselmotorkraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen, Ottomotorkraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottomotorkraftstoffen.
- 20 12. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und der optionale Reaktionsschritt (II) zwingend durchlaufen wird.
13. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und im Reaktionsschritt (II) mindestens 10% der Anhydridfunktionalitäten hydrolysiert werden.
25
14. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und im Reaktionsschritt (II) die im Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten im wesentlichen vollständig hydrolysiert werden.
- 30 15. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kraftstoff zusätzlich noch mindestens Detergenz-Additiv (Da) enthält, das einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlen-
gemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 und mindestens eine Mono- oder Polyaminogruppe mit bis
35 zu 6 Stickstoffatomen aufweist, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, bevorzugt mindestens ein Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamin, das auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten
mit $M_n = 500$ bis 2500 durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen der Poly-
aminen erhältlich ist.

Figur 1



Figur 2





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 17 7666

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 2015/114029 A1 (BASF SE [DE]) 6. August 2015 (2015-08-06) * S. 9, Z. 31-34; Ansprüche 1, 5, 7, 11-13 *	1,8,11	INV. C10L1/16 C10L10/04 C10L1/14
X	WO 2017/009306 A1 (BASF SE [DE]) 19. Januar 2017 (2017-01-19) * Ansprüche 1, 2, 4, 5, 11-15; S. 8, Z. 6-24; S. 8, Z. 33-36; S. 13, Z. 42 - S. 14, Z. 25 *	1-15	ADD. C10L1/222 C10N20/04 C10N30/12 C10N30/00 C10N70/00
A	JP S63 125599 A (IDEMITSU KOSAN CO) 28. Mai 1988 (1988-05-28) * Seite 669 - Seite 670; Anspruch 1 *	1-15	
A,D	WO 2018/007375 A1 (BASF SE [DE]) 11. Januar 2018 (2018-01-11) * Ansprüche 1, 4, 7, 9-13 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L C10M C10N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. November 2021	Prüfer Greß, Tobias
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 21 17 7666

16-11-2021

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.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015114029 A1	06-08-2015	AU 2015212854 A1	18-08-2016
		AU 2015212878 A1	25-08-2016
		BR 112016017418 A8	16-06-2020
		CA 2938218 A1	06-08-2015
		CA 2938220 A1	06-08-2015
		CN 106062154 A	26-10-2016
		CN 106133120 A	16-11-2016
		CN 106459811 A	22-02-2017
		EP 3099767 A1	07-12-2016
		EP 3099768 A1	07-12-2016
		EP 3099769 A1	07-12-2016
		ES 2756578 T3	27-04-2020
		KR 20160114145 A	04-10-2016
		KR 20160114159 A	04-10-2016
		KR 20160114161 A	04-10-2016
		PL 3099768 T3	28-02-2020
		RU 2016134920 A	05-03-2018
		RU 2016134921 A	05-03-2018
		RU 2016134922 A	05-03-2018
		SG 11201605508U A	30-08-2016
		SG 11201606143V A	30-08-2016
		US 2017037336 A1	09-02-2017
		US 2017066986 A1	09-03-2017
		US 2017183590 A1	29-06-2017
		WO 2015114029 A1	06-08-2015
		WO 2015114051 A1	06-08-2015
		WO 2015114053 A1	06-08-2015
		ZA 201605889 B	29-11-2017
WO 2017009306 A1	19-01-2017	BR 112018000797 A2	04-09-2018
		CN 107849478 A	27-03-2018
		EP 3322780 A1	23-05-2018
		ES 2762999 T3	26-05-2020
		RU 2018105762 A	16-08-2019
		SG 11201800399T A	27-02-2018
		US 2018201863 A1	19-07-2018
		WO 2017009306 A1	19-01-2017
JP S63125599 A	28-05-1988	JP H0668111 B2	31-08-1994
		JP S63125599 A	28-05-1988
WO 2018007375 A1	11-01-2018	CN 109312242 A	05-02-2019
		EP 3481921 A1	15-05-2019
		US 2019249099 A1	15-08-2019
		WO 2018007375 A1	11-01-2018

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

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

EP 21 17 7666

5

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.

16-11-2021

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung

15

20

25

30

35

40

45

50

EPO FORM P0461

55

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

- WO 2015113681 A [0006]
- WO 2015114029 A [0007] [0216]
- WO 2018007375 A [0009]
- WO 2009124979 A1 [0053]
- EP 244616 A [0095]
- WO 9424231 A [0095]
- WO 9703946 A [0096]
- DE 19620262 A [0097]
- WO 9603367 A [0098]
- WO 9603479 A [0098]
- EP 476485 A [0099]
- EP 307815 A [0100]
- WO 8701126 A [0100]
- EP 639632 A [0101]
- EP 310875 A [0102] [0120]
- EP 356725 A [0102] [0120]
- EP 700985 A [0102] [0120]
- US 4877416 A [0102] [0120]
- DE 3838918 A [0103] [0121]
- WO 2012004300 A [0106]
- WO 2014195464 A [0107]
- WO 1195819 A1 [0108]
- WO 11110860 A1 [0109]
- WO 06135881 A2 [0110]
- WO 10132259 A1 [0111]
- WO 08060888 A2 [0112]
- GB 2496514 A [0113]
- WO 2013070503 A1 [0114]
- EP 831141 A [0115]
- DE 3826608 A [0122]
- DE 4142241 A [0122]
- DE 4309074 A [0122]
- EP 452328 A [0122]
- EP 548617 A [0122]
- DE 10102913 A [0124]
- WO 9929748 A [0136]
- WO 2005054314 A [0138]
- WO 2004035715 A [0141]
- EP 061895 A [0142]
- US 4491455 A [0142]
- WO 9318115 A [0154]
- EP 261957 A [0155]
- WO 0044857 A [0156]
- WO 98004656 A [0158]
- US 6743266 B2 [0158]
- WO 0047698 A [0175]
- WO 0002978 A [0211]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **N. A. PLATE ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0141]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A12, 617 ff [0171]