



(11) **EP 4 382 588 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.06.2024 Patentblatt 2024/24

(21) Anmeldenummer: **22211629.5**

(22) Anmeldetag: **06.12.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10L 1/16 ^(2006.01) **C10L 1/195** ^(2006.01)
C10L 1/196 ^(2006.01) **C10L 1/197** ^(2006.01)
C10L 1/236 ^(2006.01) **C10L 1/183** ^(2006.01)
C10L 1/222 ^(2006.01) **C10L 1/223** ^(2006.01)
C10L 1/232 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C10L 1/143; C10L 1/146; C10L 10/04; C10L 10/18;
C10L 1/1832; C10L 1/1966; C10L 1/1973;
C10L 1/198; C10L 1/2222; C10L 1/223; C10L 1/232;
C10L 1/233; C10L 1/2362; C10L 1/2364;
C10L 1/2366; (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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **Boehnke, Harald**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

- **Garcia Castro, Ivette**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)
- **Flores-Figueroa, Aaron**
60487 Frankfurt am Main (DE)
- **Peretolchin, Maxim**
67466 Lambrecht (DE)

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

(54) **ADDITIVE ZUR VERBESSERUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT VON KRAFTSTOFFEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Polymere als Kraftstoff- oder Schmierstoffadditiv zur Verbesserung der Stabilität von Kraftstoff-

fen, sowie damit additierte Kraft- und Schmierstoffe, besonders Dieselmotorkraftstoffe und ganz besonders solche, enthaltend Biobrennstofföle.

EP 4 382 588 A1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)
C10L 1/2368; C10L 1/2383; C10L 2200/0446;
C10L 2200/0476; C10L 2230/081; C10L 2230/22;
C10L 2270/026

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Verbesserung der Stabilität von Biobrennstofföle enthaltenden Kraftstoffen, sowie damit additivierte Biobrennstofföle enthaltende Kraftstoffe, besonders Dieselmkraftstoffe.

[0002] Aus WO 14/195464 sowie WO 12/004300 sind quartäre Stickstoffverbindungen bekannt, die als Additive in Kraftstoffen, besonders Dieselmkraftstoffen, wirksam u.a. Ablagerungen entfernen.

[0003] Nachteilig an diesen quartäre Stickstoffverbindungen ist, daß sie die thermische Stabilität besonders von Fettsäurealkylester enthaltenden Dieselmkraftstoffen herabsetzen (siehe Vergleichsbeispiele).

[0004] Aus WO 15/113681 sind Copolymere mit mindestens einer freien Carbonsäureseitengruppe und deren Verwendung als Kraftstoffadditive bekannt. Es wird beschrieben, daß in Kraftstoffe zusätzlich Stabilisatoren hinzugegeben werden müssen, was darauf hinweist, daß die beschriebenen Copolymere keine stabilisierende Eigenschaft aufweisen.

[0005] WO 18/114348 beschreibt die Verbesserung der thermischen Stabilität von Fettsäurealkylester enthaltenden Dieselmkraftstoffen mit Copolymeren, wie in WO 15/113681 beschrieben. Quartäre Stickstoffverbindungen werden hier allgemein als Additive zu Kraftstoffen beschrieben, jedoch wird nicht erkannt, daß diese quartären Stickstoffverbindungen eine Ursache für die Herabsetzung der thermischen Stabilität der Kraftstoffe sind.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Stabilität, besonders die thermische Stabilität von Kraftstoffen, besonders Dieselmkraftstoffen, ganz besonders solchen, die Biobrennstofföle enthalten, in Gegenwart von quartären Stickstoffverbindungen zu verbessern.

Hintergrund der Erfindung:

[0007] In Dieselmkraftstoffen wird gemäß DIN EN590 eine thermische bzw. Oxidationsstabilität, gemessen als Text gemäß DIN EN 15751, von mindestens 20 Stunden gefordert. Durch Beimischung von nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), wird diese Stabilität verringert, so daß ein Bedarf an Additiven für Kraftstoffe besteht, die Stabilität zu erhöhen.

[0008] Eine Zersetzung des Kraftstoffes erfolgt an Stellen, an denen der Kraftstoff Sauerstoff und/oder erhöhter Temperatur ausgesetzt ist, oftmals katalysiert durch Metalloberflächen. Derartige Bedingungen liegen oftmals innerhalb des unter hohem Druck stehenden Einspritzsystems vor, wo erhöhte Temperaturen von bis zu 120 °C und höher erreicht werden können.

[0009] In den Einspritzsystemen moderner Dieselmotoren verursachen Ablagerungen aus derartigen Zersetzungen signifikante Performance-Probleme. Weit verbreitet ist die Erkenntnis, dass derartige Ablagerungen in den Sprühkanälen zu einer Verringerung des Kraftstoffflusses und damit zu Leistungsverlusten (power loss) führen können. Ablagerungen an der Injektorspitze beeinträchtigen dagegen die optimale Ausbildung von Kraftstoff-Sprühnebel und bedingen dadurch eine verschlechterte Verbrennung und damit verbunden höhere Emissionen und vermehrten Kraftstoffverbrauch. Im Gegensatz zu diesen herkömmlichen, "äußeren" Ablagerungsphänomenen bereiten auch "interne" Ablagerungen (zusammengefasst als innere Diesel-Injektor-Ablagerungen (IDID)) in bestimmten Teilen der Injektoren, besonders an der Düsenadel, am Steuerkolben, am Ventilkolben, am Ventilsitz, an der Ansteuereinheit und an den Führungen dieser Komponenten, zunehmend Performance-Probleme. Herkömmliche Additive zeigen eine unzureichende Wirkung gegen diese IDIDs.

[0010] 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.

[0011] Es stelle eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Ablagerungen nicht nur im Einspritzsystem wirken, sondern auch im übrigen Kraftstoffsystem, hier insbesondere gegen Ablagerungen in Kraftstofffiltern und -pumpen.

[0012] 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,

(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) optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (Da) Vinylestern,
- (Db) Vinylethern,
- (Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,
- (Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,
- (De) N-Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylverbindungen von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen, N-Vinylamide oder N-Vinyllactame,
- (Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten
- (Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,
- (Dh) (Meth)acrylsäureamiden und
- (Di) Allylaminen,

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse und/oder Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydrid- oder Carbonsäureesterfunktionalitäten, wobei der zweite Reaktionsschritt zumindest dann durchlaufen wird, wenn das aus Reaktionsschritt (I) erhaltene Copolymer keine freien Carbonsäurefunktionalitäten enthält,

optional zusammen mit mindestens einem Antioxidans,

zur Verbesserung der thermischen und/oder Oxidationsstabilität von mindestens eine quartäre Stickstoffverbindungen enthaltenden Kraftstoffen, bevorzugt Dieselmotorkraftstoffen, besonders bevorzugt Dieselmotorkraftstoffen, enthaltend Biobrennstoffe.

[0013] Derartige Copolymere haben sich als wirksam in der Verbesserung der Stabilität von quartäre Stickstoffverbindungen enthaltenden Kraftstoffen erwiesen, besonders von Dieselmotorkraftstoffen, ganz besonders von Dieselmotorkraftstoffen, die Biobrennstoffe enthalten. Verbessert wird durch die erfindungsgemäße Verwendung die Stabilität solcher Kraftstoffe gegen Oxidation oder gegen thermische Belastung oder gegen beides.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Copolymere kombiniert mit mindestens einem Antioxidans, bevorzugt mindestens einem Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolen und Diarylaminen, besonders bevorzugt mindestens einem Phenol, ganz besonders bevorzugt mindestens einem sterisch gehinderten Phenol.

Kurzfassung der Erfindung:

[0015] Diese Copolymere zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie gegen Oxidation und/oder thermische Belastung von Kraftstoffen wirken, die verschiedenste Ablagerungen im Kraftstoff- und/oder Einspritzsystem bewirken, die die Leistungsfähigkeit von modernen Dieselmotoren beeinträchtigen.

A1) Spezielle Ausführungsformen

[0016] Spezielle Ausführungsformen der Erfindung sind:

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) Maleinsäureanhydrid,

(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) optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (Da) Vinylestern,
- (Db) Vinylethern,
- (Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,
- (Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,
- (De) N-Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylverbindungen von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen, N-Vinylamide oder N-Vinyllactame,
- (Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten
- (Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,
- (Dh) (Meth)acrylsäureamiden und
- (Di) Allylaminen,

gefolgt von

- in einem zweiten Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten,

optional zusammen mit mindestens einem Antioxidans,

zur Verbesserung der thermischen und/oder Oxidationsstabilität von Biobrennstoffölen oder bevorzugt Dieselmotorkraftstoffen, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester

und ferner enthaltend mindestens eine quartäre Stickstoffverbindung.

2. Verwendung nach der Ausführungsform 1, worin Monomer (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester und Methacrylsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid.

3. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, worin es sich bei Monomer (B) um ein α -Olefin mit mindestens 14 bis einschließlich 26 Kohlenstoffatomen handelt.

4. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, worin es sich bei Olefin (C) um ein mehr als 30 Kohlenstoffatome aufweisendes Polymer von Propen, 1-Buten, 2-Buten oder iso-Buten oder solche enthaltende Olefingemische, bevorzugt von iso-Buten oder solches enthaltende Olefingemische mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 5000 g/mol handelt.

5. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, worin Stoffgemisch der Olefine (B) und (C) gemittelt auf ihre Stoffmengen mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist.

6. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, worin das Monomer (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (Da), (Db), (Dc), (De) und (Df).

7. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, worin das molare Verhältnis von (A) / ((B) und (C)) (in Summe) von 10:1 bis 1:10 beträgt.

8. Verwendung nach einer der Ausführungsformen, worin das molare Verhältnis von Monomer (B) zum Monomer (C) von 1 : 0,05 bis 10 beträgt.

9. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Anteil an einem oder mehreren der Monomere (D) bezogen auf die Menge der Monomere (A), (B) sowie optional (C) (in Summe) 5 bis 200 mol% beträgt.

10. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es sich bei dem Kraftstoff um einen Dieselmotorkraftstoff handelt, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME"), Tierfettmethylester ("FME"), Talgmethylester ("TME"), Methylester von wiedergewonnenen Pflanzenölen, aufbereiteten Altspeiseölen und -frittierfetten, used vegetable oil ("UVO"), waste vegetable oil ("WVE"), used cooking oil methyl ester ("UCOME"),

Tallöl methylester und Rapsölmethylester ("RME").

11. Verfahren zur Erhöhung der thermischen und/oder Oxidationsstabilität von Biobrennstoffölen oder bevorzugt Dieseldieselkraftstoffen, enthaltend Biobrennstofföle, und ferner enthaltend mindestens eine quartäre Stickstoffverbindung, bevorzugt gemessen in Form der DIN EN 15751:2014-06, bevorzugt um mindestens eine Stunde, wobei man dem Kraftstoff mindestens eine quartäre Stickstoffverbindung und mindestens 10 Gew.ppm bezogen auf den Kraftstoff mindestens eines Copolymeren wie beschrieben in einer der Ausführungsformen 1 bis 9 und optional zusammen mit mindestens einem Antioxidans hinzufügt und das so erhältliche Gemisch einer thermischen und/oder oxidativen Belastung aussetzt.

Beschreibung des Copolymers

[0017] 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 bevorzugt dem Anhydrid einer Dicarbonsäure, ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

[0018] Unter Derivaten werden dabei verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di- C_1 - C_4 -alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, sowie
- gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C_1 - C_4 -Alkylkomponenten, besonders bevorzugt gemischte Methylethylester.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei den Derivaten um Anhydride in monomerer Form oder Di- C_1 - C_4 -alkylester, besonders bevorzugt um Anhydride in monomerer Form.

[0020] Unter C_1 - C_4 -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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] Besonders bevorzugte Derivate von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-*n*-butylester und Methacrylsäuremethylester.

[0025] 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.

[0026] Insbesondere handelt es sich bei dem Monomer (A) um Maleinsäureanhydrid.

[0027] 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.

[0028] Bevorzugt kann es sich bei den α -Olefinen um lineare oder verzweigte, bevorzugt lineare 1-Alkene handeln.

[0029] 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.

[0030] Weitere Beispiele für α -Olefin (B) sind solche Olefine, bei denen es sich um Oligomere oder Polymere von C_2 -bis C_{12} -Olefinen handelt, bevorzugt von C_3 -bis C_{10} -Olefinen, besonders bevorzugt von C_4 -bis C_6 -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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] Beispiele für cycloaliphatische Olefine (C) sind Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclodecen, Cyclododecen, α - oder β -Pinen und deren Gemische, Limonen und Norbornen.

[0036] 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.

[0037] 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-%.

[0038] 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.

[0039] 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°C, insbesondere von 0°C bis +20°C, polymerisiert. Bei Temperaturen von -20°C bis +30°C, insbesondere von 0°C bis +20°C, kann man bei Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle jedoch auch auf den Einsatz eines Initiators verzichten.

[0040] Das genannte Isobuten-haltige Monomerengemisch 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 Monomerengemisch entfernt.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] Das optionale Monomer (D) ist mindestens ein Monomer, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(Da) Vinylestern,

(Db) Vinylethern,

(Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen, (Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,

(De) N-Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylverbindungen von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen, N-Vinylamide oder N-Vinyllactame,

(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten und

(Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen

(Dh) (Meth)acrylsäureamid und

(Di) Allylaminen.

[0046] Beispiele für Vinylester (Da) sind Vinylester von C_2 - bis C_{12} -Carbonsäuren, bevorzugt Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpentanoat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, sowie Vinylester der Versatic-Säuren 5 bis 10, bevorzugt Vinylester von 2,2-Dimethylpropionsäure (Pivalinsäure, Versatic-Säure 5), 2,2-Dimethylbuttersäure (Neohexansäure, Versatic-Säure 6), 2,2-Dimethylpentansäure (Neohexansäure, Versatic-Säure 7), 2,2-Dimethylhexansäure (Neooctansäure, Versatic-Säure 8), 2,2-Dimethylheptansäure (Neononansäure, Versatic-Säure 9) oder 2,2-Dimethyloctansäure (Neodecansäure, Versatic-Säure 10).

[0047] Beispiele für Vinylether (Db) sind Vinylether von C_1 - bis C_{12} -Alkanolen, bevorzugt Vinylether von Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol) oder 2-Ethylhexanol.

[0048] Bevorzugte (Meth)acrylsäureester (Dc) sind (Meth)acrylsäureester von C_5 - bis C_{12} -Alkanolen, bevorzugt von *n*-Pentanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol. Besonders bevorzugt sind Acrylsäurepentylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester, Acrylsäure-2-propylheptylester.

[0049] Beispiele für Monomere (Dd) sind Allylalkohole und Allylether von C_2 - bis C_{12} -Alkanolen, bevorzugt Allylether von Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol) oder 2-Ethylhexanol.

[0050] Beispiele für Vinylverbindungen (De) von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen sind N-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol und N-Vinylmorpholin.

[0051] Bevorzugte Verbindungen (De) sind N-Vinylamide oder N-Vinyllactame:

Beispiele für N-Vinylamide oder N-Vinyllactame (De) sind N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte Aromaten (Df) sind Styrol und α -Methylstyrol.

Beispiele für α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrile (Dg) sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Beispiele für (Meth)acrylsäureamide (Dh) sind Acrylamid und Methacrylamid.

Beispiele für Allylamine (Di) sind Allylamin, Dialkylallylamin und Trialkyl allylammonium halogenide.

[0052] Bevorzugte Monomere (D) sind (Da), (Db), (Dc), (De) und/oder (Df), besonders bevorzugt (Da), (Db) und/oder (Dc), ganz besonders bevorzugt (Da) und/oder (Dc) und insbesondere (Dc).

[0053] Das Einbauverhältnis der Monomere (A) und (B) sowie optional (C) sowie optional (D) 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.

[0054] Das molare Verhältnis vom obligaten Monomer (B) zum 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.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform ist zusätzlich zu Monomer (B) kein optionales Monomer (C) anwesend.

[0056] Der Anteil an einem oder mehreren der Monomere (D), soweit vorhanden, 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 0 bis 25 mol%.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform ist kein optionales Monomer (D) anwesend.

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das Copolymer aus den Monomeren (A) und (B).

[0059] In einem zweiten Reaktionsschritt (II) werden die im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydrid- oder Carbonsäureesterfunktionalitäten teilweise oder vollständig hydrolysiert und/oder verseift.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die nach Reaktionsschritt (II) im Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten im wesentlichen vollständig hydrolysiert.

[0061] Es ist jedoch auch möglich, wenn auch weniger bevorzugt, mindestens 50% bis weniger als 100 %, beispielsweise 66% bis 95% oder 75% bis 90% der nach Reaktionsschritt (II) im Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten zu hydrolysieren.

[0062] 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. 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.

[0063] Für eine Verseifung wird das Copolymer mit einer Menge einer starken Base in Gegenwart von Wasser umgesetzt, die dem gewünschten Verseifungsgrad entspricht.

[0064] Als starke Basen können bevorzugt Hydroxide, Oxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen eingesetzt werden.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] 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).

[0071] 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).

[0072] 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.

[0073] Der Gehalt an freien Säuregruppen im Copolymer nach Durchlaufen des Reaktionsschrittes (II) beträgt bevorzugt von 1 bis 8 mmol/g Copolymer, besonders bevorzugt von 2 bis 7 und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 7 mmol/g Copolymer.

[0074] 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.

[0075] 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 %.

Quartäre Stickstoffverbindung

[0076] Quartäre Stickstoffverbindungen vermindern die Stabilität von Kraftstoffen, die solche quartären Stickstoffverbindungen enthalten, besonders deren thermische Stabilität.

[0077] Der Begriff "Quartäre Stickstoffverbindungen" ist dabei breit auszulegen und umfaßt solche Verbindungen, in denen mindestens ein, bevorzugt genau ein Stickstoffatom in der Verbindung vierbindig ist und somit eine positive Ladung trägt. Bevorzugt handelt es sich dabei um vier Bindungen zwischen dem Stickstoff- und jeweils einem Kohlenstoffatom. Weniger bevorzugt sind demzufolge solche Verbindungen mit einem vierbindigen Stickstoffatom, in denen mindestens eine Bindung zwischen einem Stickstoff- und einem Wasserstoffatom besteht, also eine Quaternierung infolge einer Protonierung.

[0078] Somit umfaßt der Begriff "Quartäre Stickstoffverbindungen" nicht nur Ammoniumionen, sondern auch solche Verbindungen, in denen das basische Stickstoffatom über eine Mehrfachbindung verknüpft oder Teil eines cyclischen oder aromatischen Systems ist. Beispiele dafür sind quaternierte Stickstoffverbindungen, in denen die Stickstoffverbindung als Substruktur ein Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Imidazolin, Pyrazol, Benzimidazol, Indol, Chinolin, Isochinolin, Purin, Pyrimidin, Oxazol, Thiazol oder 1,4-Thiazin aufweist.

[0079] Bei den quartären Stickstoffverbindung handelt es sich bevorzugt um Stickstoffverbindungen, die in Gegenwart von Säure oder säurefrei durch Umsetzung mit mindestens einem Quaternierungsreagens erhältlich sind, bevorzugt erhältlich Addition einer Sauerstoff- oder Stickstoffhaltigen Gruppe, die mit einer Anhydridgruppierung reaktionsfähig ist und zusätzlich mindestens einer quaternierungsfähige Aminogruppe an ein Polycarbonsäureanhydrid und nachfolgender Quaternierung. Dabei ist das quartäre Stickstoffatom über vier Elektronenpaarbindungen mit anderen Resten verbunden, bevorzugt mit organischen Resten.

[0080] Bevorzugte quartäre Stickstoffverbindung sind Ammoniumverbindungen sowie Morpholinium-, Piperidinium-, Piperazinium-, Pyrrolidinium-, Imidazolinium- oder Pyridiniumkationen.

[0081] Die quartären Ammoniumverbindungen weisen bevorzugt die Formel



auf, worin

A⁻ für ein Anion, bevorzugt ein Carboxylat R⁵COO⁻ oder ein Carbonat R⁵O-COO⁻, steht und

R¹, R², R³, R⁴, und R⁵ unabhängig voneinander ein organischer Rest mit von 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, substituiertes oder unsubstituiertes, bevorzugt unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 75, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 25 und speziell 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R⁵ zusätzlich substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl oder Aryl mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

[0082] Unabhängig voneinander sind die organischen Reste R¹ bis R⁵ bevorzugt unsubstituiert.

[0083] Es ist auch möglich, dass das Anion mehrfach negativ geladen ist, z.B. wenn Anionen von zwei- oder mehrwertigen Säuren eingesetzt werden. In diesem Fall entspricht das stöchiometrische Verhältnis der Ammoniumionen zu den Anionen dem Verhältnis der positiven und negativen Ladungen.

[0084] Das gleiche gilt für Salze, in denen das Kation mehr als ein Ammoniumionen trägt, z.B. wenn die Substituenten zwei oder mehrere Ammoniumionen verbindet.

[0085] In den organischen Resten können die Kohlenstoffatome von einem oder mehreren Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Iminogruppen unterbrochen sein und können optional substituiert sein durch C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- oder sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stick-

stoff-, Schwefel- oder Stickstoffhaltigen Heterocyclus, oder zwei der Reste können gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen Ring bilden, der von einem oder mehreren Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Iminogruppen unterbrochen sein und optional substituiert sein kann, wobei genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatom und/oder

[0086] Zwei der Reste R¹ bis R⁴ können gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen Ring, bevorzugt einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring bilden, wobei das Stickstoffatom des Ammoniumions mitgezählt wird.

[0087] In diesem Fall kann das Ammoniumion ein Morpholinium-, Piperidinium-, Piperazinium-, Pyrrolidinium-, Imidazolinium- oder Pyridinium-Kation sein.

Darin bedeuten

[0088] C₁-C₂₀-Alkyl, das optional mit funktionellen Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatomen und/oder Heterocyclen substituiert sein kann, ist z.B. Methyl, Ethyl, propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)ethyl, p-Chlorobenzyl, 2,4-Dichlorobenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonyl, 2-Ethoxycarbonyl, 2-Butoxycarbonyl, 1,2-di-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chloromethyl, 2-Chloroethyl, Trichloromethyl, Trifluoromethyl, 1,1-Dimethyl-2-chloroethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluoroethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl, und

[0089] C₂-C₂₀-Alkyl, das von einem oder mehreren Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Iminogruppen unterbrochen sein ist z.B. 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Hydroxy-4-oxaheptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxanonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Methoxy-3-oxapentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Methoxy-4-oxaheptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Methoxy-5-oxanonyl, 14-Methoxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxapentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Ethoxy-4-oxaheptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxanonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxatetradecyl.

[0090] Formen zwei Reste gemeinsam einen Ring, so können sie gemeinsam 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

[0091] Die Anzahl an Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. Im allgemeinen befinden sich nicht mehr als fünf in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als vier und besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

[0092] Weiterhin befindet sich im allgemeinen mindestens ein Kohlenstoffatom bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatome zwischen zwei Heteroatomen.

[0093] Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können z.B. Imino, Methylimino, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

[0094] Funktionelle Gruppen können Carboxy, Carboxamide, Hydroxy, di(C₁-C₄-Alkyl)amino, C₁-C₄-Alkyloxy, Cyano oder C₁-C₄-Alkyloxy sein,

C₆-C₁₂-Aryl, das optional mit funktionellen Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatomen und/oder Heterocyclen substituiert sein kann, ist z.B. Phenyl, Toly, Xyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorophenyl, Dichlorophenyl, Trichlorophenyl, Difluorophenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, Isopropylphenyl, tert-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chloronaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorophenyl, 4-Bromophenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das optional mit funktionellen Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatomen und/oder Heterocyclen substituiert sein kann, ist z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorocyclohexyl, Dichlorocyclohexyl, Dichlorocyclopentyl oder ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System, wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

ein fünf- oder sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelhaltiger Heterocyclen ist z.B. Furyl, Thienyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzothiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluoropyridyl, Methylthienyl, Isopropylthienyl oder tert-Butylthienyl und

C₁ bis C₄-Alkyl ist z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

[0095] Die Reste R¹ bis R⁵ sind bevorzugt C₂-C₁₈-Alkyl oder C₆-C₁₂-Aryl, besonders bevorzugt C₄-C₁₆-Alkyl oder C₆-C₁₂-Aryl, und ganz besonders bevorzugt C₄-C₁₆-Alkyl oder C₆-Aryl.

[0096] Die Reste R¹ bis R⁵ können gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt gesättigt sein.

[0097] Bevorzugte Reste R¹ bis R⁵ sind ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut.

[0098] Bevorzugte Beispiele für R¹ bis R⁴ sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Propylheptyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl oder 1-(p-Butylphenyl)ethyl.

[0099] In einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens einer, bevorzugt genau einer der Reste R¹ bis R⁴ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethyl, Hydroxyprop-1-yl, hydroxyprop-2-yl, 2-Hydroxybutyl und 2-Hydroxy-2-phenylethyl.

[0100] In einer Ausführungsform ist der Rest R⁵ ein Polyolefin-homo- oder -copolymer, bevorzugt ein Polypropylen-, Polybuten- oder Polyisobutenrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20000, z.B. 113 bis 10000, oder 200 bis 10000 oder 350 bis 5000, beispielsweise 350 bis 3000, 500 bis 2500, 700 bis 2500, oder 800 bis 1500. Bev sind Polypropylen-, Polybuten- und Polyisobutenreste, z.B. mit einem M_n von 350 bis 5000, 350 bis 3000, 500 bis 2500, 700 bis 2500 und 800 bis 1500 g/mol.

[0101] Bevorzugte Beispiele für Anionen A⁻ sind die Anionen von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 2-Ethylhexansäure, Trimethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, Isononansäure, Versäuren, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon, ferner Salicylsäure, Oxalsäure mono-C₁-C₄-Alkylester, Phthalsäure mono-C₁-C₄-Alkylester, C₁₂-C₁₀₀-Alkyl- und -Alkenylbernsteinsäure, besonders Dodecylbernsteinsäure, Hexadecylbernsteinsäure, Eicosylbernsteinsäure und Polyisobutenylbernsteinsäure. Weitere Beispiele sind Methylcarbonate, Ethylcarbonate, n-Butylcarbonate, 2-Hydroxyethylcarbonate und 2-Hydroxypropylcarbonate.

[0102] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Stickstoffverbindungen quaterniert in Gegenwart einer Säure oder in säurefreier Reaktion und sind erhältlich durch Addition einer Verbindung, die mindestens eine Sauerstoff- oder Stickstoffhaltige Gruppe enthält, die mit einer Anhydridgruppierung reaktionsfähig ist und zusätzlich mindestens eine quaternisierungsfähige Aminogruppe an ein Polycarbonsäureanhydrid und nachfolgender Quaternierung, besonders mit einem Epoxid, wie beschrieben in WO 2012/004300, oder mit einem Carbonsäureester, z.B. Dimethyloxalat oder Methylsalicylat. Geeignete Verbindungen, die die mindestens eine Sauerstoff- oder Stickstoffhaltige Gruppe enthalten sind besonders Polyamine, die mindestens einer primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten, bevorzugt N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin, N,N-Dimethyl-1,2-ethandiamin oder N,N, N'-Trimethyl-1,2-ethandiamin. Nützliche Polycarbonsäureanhydride sind besonders Dicarbonsäureanhydride, wie beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, das einen relativ langkettigen Hydrocarbylsubstituenten trägt, bevorzugt solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n des Hydrocarbylsubstituenten von 200 bis 10.000, insbesondere von 350 bis 5000.

[0103] Solche quaternierten Stickstoffverbindungen sind beispielsweise das Reaktionsprodukt erhältlich bei 40 °C von Polyisobutenbernsteinsäure, in dem der Polyisobutenylrest ein M_n von 1000 aufweist, mit 3-(Dimethylamino)propylamin, wobei sich ein Polyisobutenylbernsteinsäuremonoamid-haltiges Reaktionsgemisch bildet, das anschließend quaterniert wird mit Dimethyloxalat oder Methylsalicylat oder mit Styroloxid oder Propylenoxide in Abwesenheit von freier Säure.

[0104] Weitere als Verbindungen geeignete quartäre Stickstoffverbindungen sind beschrieben in

WO 2006/135881 A1, Seite 5, Zeile 13 bis Seite 12, Zeile 14;
WO 10/132259 A1, Seite 3, Zeile 28 bis Seite 10, Zeile 25;
WO 2008/060888 A2, Seite 6, Zeile 15 bis Seite 14, Zeile 29;
WO 2011/095819 A1, Seite 4, Zeile 5 bis Seite 9, Zeile 29;

GB 2496514 A, Absatz [00012] bis Absatz [00041];

WO 2013/117616 A1, Seite 3, Zeile 34 bis Seite 11, Zeile 2;

WO 14/202425 A2, Seite 3, Zeile 14 bis Seite 5, Zeile 9;

WO 14/195464 A1, Seite 15, Zeile 31 bis Seite 45, Zeile 26 und Seite 75, Zeile 1 bis 4;

WO 15/040147 A1, Seite 4, Zeile 34 bis Seite 5, Zeile 18 und Seite 19, Zeile 11 bis Seite 50, Zeile 10;

WO 14/064151 A1, Seite 5, Zeile 14 bis Seite 6, Zeile 17 und Seite 16, Zeile 10 bis Seite 18, Zeile 12;

WO 2013/064689 A1, Seite 18, Zeile 16 bis Seite 29, Zeile 8; und

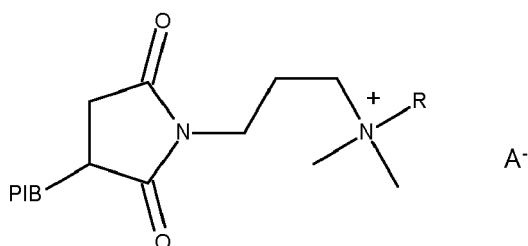
WO 2013/087701 A1, Seite 13, Zeile 25 bis Seite 19, Zeile 30,

WO 13/000997 A1, Seite 17, Zeile 4 bis Seite 25, Zeile 3,

WO 12/004300, Seite 5, Zeile 20 bis 30, Seite 8, Zeile 1 bis Seite 10, Zeile 10, und Seite 19, Zeile 29 bis Seite 28, Zeile 3,

die hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung seien.

[0105] In einer Ausführungsform erfüllen geeignete quartäre Ammoniumverbindungen die Formel



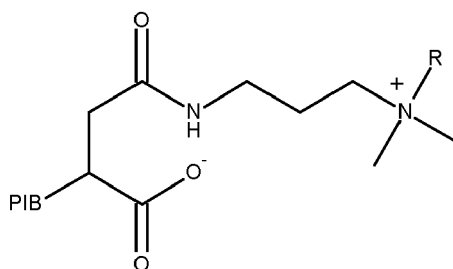
worin in dieser Formel

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol,

R für C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder 2-Hydroxypropyl stehen, und

A^- für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- oder ein Carbonat R^5O-COO^- wie oben definiert steht, bevorzugt Acetat, Salicylat oder Methyloxalat.

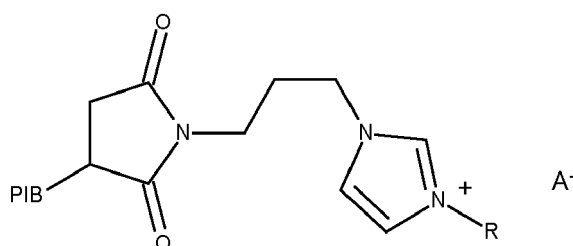
[0106] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen die Formel



worin in dieser Formel

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol, und R für Hydroxy- C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl stehen.

[0107] In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Stickstoffverbindungen die Formel



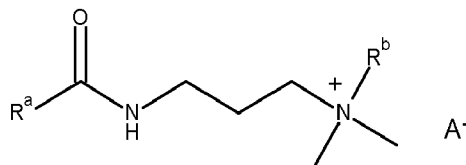
worin in dieser Formel

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550 bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol,

R für ein C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, und

A^- für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- oder ein Carbonat R^5O-COO^- wie oben definiert stehen, bevorzugt Salicylat oder Methyloxalat.

[0108] In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen die Formel



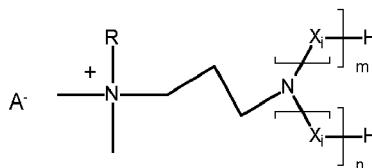
worin in dieser Formel

R^a für C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_9 - bis C_{17} -Alkyl, besonders bevorzugt für Undecyl, Tridecyl, Pentadecyl oder Heptadecyl,

R^b für Hydroxy- C_1 - bis C_4 -alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl bedeuten, und

A^- für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- , wie oben definiert, besonders bevorzugt für solche R^5COO^- die Carboxylate von Fettsäuren sind, besonders ist A^- Acetate, 2-Ethylhexanoat, Oleate oder Polyisobutenylsuccinat.

[0109] In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen die Formel



worin in dieser Formel

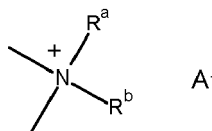
X_i für $i = 1$ bis n und 1 bis m unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, besonders bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ und $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, ganz besonders bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, und insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,

m und n unabhängig voneinander positive ganze Zahlen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe $\sum (m + n)$ von 2 bis 50, bevorzugt von 5 bis 40, besonders bevorzugt von 10 bis 30, und insbesondere von 15 bis 25,

R für C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, bevorzugt Methyl, und

A^- für ein Anion steht, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- oder Carbonat R^5O-COO^- wie oben definiert, besonders bevorzugt Salicylate oder Methyloxalat.

[0110] In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen die Formel



worin in dieser Formel

R^a und R^b unabhängig voneinander für C_1 - C_{20} -Alkyl oder Hydroxy-Ci- bis C_4 -Alkyl bedeuten, bevorzugt steht R^a für C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt preferably Ethyl, n-Butyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Tetradecyl oder Hexadecyl, und R^b steht für Hydroxy-Ci- bis C_4 -Alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl, A^- steht für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- oder ein Carbonat R^5O-COO^- wie oben definiert, besonders bevorzugt die Anionen von C_{12} - C_{100} -Alkyl- und -alkenylbernsteinsäure, insbesondere Dodecenybernsteinsäure, Hexadecenybernsteinsäure, Eicosenybernsteinsäure, und Polyisobutenylbernsteinsäure.

[0111] Die quartären Stickstoffverbindungen werden dem Kraftstoff in der Regel in Mengen von 10 bis 1000, bevorzugt 15 bis 500, besonders bevorzugt 20 bis 250 Gew.ppm zugegeben. Die Wirkung der quartären Stickstoffverbindungen, z.B. gegen Ablagerungen, ist bekannt.

Antioxidans

[0112] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die stabilisierende Wirkung des Copolymers auf den Kraftstoff verstärkt durch mindestens ein Antioxidans, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolen und Diarylaminen, bevorzugt mindestens einem Phenol.

[0113] Unter einem Antioxidans werden vom Fachmann üblicherweise Verbindungen verstanden, die Radikale abfangen.

[0114] Bevorzugt ist mindestens ein Phenol, bevorzugt mindestens ein sterisch gehindertes Phenol.

[0115] Beispiele für Phenole sind Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylenedioxydiphenol (Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyl-eth-1'-yl)-phenol, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Nonylphenol [11066-49-2], Octylphenol [140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 2,6-Di-tert-Butyl-p-kresol, Koresin® der BASF AG, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester, 4-tert-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 6-Isopropyl-m-Kresol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[β-(3,5,-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 6-iso.-Butyl-2,4-dinitrophenol, 6-sek.-Butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma BASF, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-di-tert.-Butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, 3-(3',5'-di-Methyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis(3-tert.-Butyl-5-ethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)methan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)ethan, Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)sulfid, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)sulfid, 1,1-Bis(3,4-Dimethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-2-methylpropan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-3-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-butan, 1,3,5-Tris[1'-(3",5"-di-tert.-Butyl-4"-hydroxy-phen-1"-yl)-meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzol, 1,1,4-Tris(5'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-2'-methyl-phen-1'-yl)butan, Aminophenole, wie z.B. para-Aminophenol, 3-Diethylaminophenol, Nitrosophenole, wie z.B. para-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-Kresol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajakol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzylalkohol (Syringaalkohol), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd

hyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)ethanon (Acetovanillon), Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol, Tocopherole, wie z.B. α -, β -, γ -, δ - und ε -Tocopherol, Tocol, α -Tocopherolhydrochinon, Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, 2,5-Di-*tert*-Butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methylbrenzcatechin, *tert*-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin, *tert*-Butylhydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxyphenol, Hydrochinonmonobenzylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-*tert*-Butylhydrochinon, 2,5-Di-*tert*-Amylhydrochinon, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran), 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure (Trolox®), und deren Derivate.

[0116] Dabei handelt es sich bevorzugt um solche Phenole, die an dem aromatischen Ring genau eine phenolische Hydroxygruppe aufweisen und besonders bevorzugt um solche, die in ortho-Position, ganz besonders bevorzugt in ortho- und para-Position zur phenolischen Hydroxygruppe einen beliebigen Substituenten, bevorzugt eine Alkylgruppe aufweisen.

[0117] Solche Phenole können auch Bestandteile eines polyphenolischen Systems mit mehreren Phenol-Gruppen sein wie Pentaerythrit-tetrakis- $[\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (z.B. Irganox® 1010), Irganox® 1330, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (z.B. Irganox® 3114), jeweils Produkte der BASF.

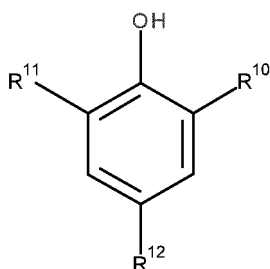
[0118] Entsprechende Produkte sind z.B. unter den Handelsnamen Irganox® (BASF), Sumilizer® der Firma Sumitomo, Lowinox® der Fa. Great Lakes, Cyanox® der Fa. Cytec erhältlich.

[0119] Denkbar sind auch z.B. Thiodiethylen-bis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (Irganox® 1035) und 6,6'-Di-*tert*-butyl-2,2'-thiodi-p-kresol (z.B. Irganox® 1081), jeweils Produkte der BASF.

[0120] Bevorzugt sind 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT); Isooctyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 1135, CAS-Nr. 146598-26-7), Octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 1076, CAS-Nr. 2082-79-3) und Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (CAS-Nr. 6683-19-8; z.B. Irganox® 1010).

[0121] In einer bevorzugten Ausführungsform wird dem Kraftstoff mindestens ein sterisch gehindertes Phenol und/oder Aminophenol, bevorzugt mindestens ein sterisch gehindertes Phenol zugesetzt.

[0122] Bevorzugte sterisch gehinderte Phenole weisen die Formel



auf, worin

R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest oder einen 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkenylrest, wobei einer der beiden Reste R^{10} und R^{11} auch Wasserstoff sein kann, bevorzugt einen 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest und

R^{12} zusätzlich Wasserstoff oder eine C_1 - C_{10} -Alkyloxycarbonyl- C_1 - C_4 -alkylgruppe bedeuten.

[0123] Darin entsprechen die Bedeutungen für 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste, 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Alkenylreste und 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste den bei den Diphenylaminen aufgeführten Definitionen und Individuen.

[0124] Bevorzugte Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl n-Dodecyl, n-Tetradecyl oder n-Hexadecyl, besonders bevorzugt sind Methyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, und 2-Ethylhexyl und ganz besonders bevorzugt Methyl und *tert*. Butyl.

[0125] R^{12} kann zusätzlich bevorzugt Wasserstoff, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(n-Butyloxycarbonyl)ethyl, 2-(*tert*-Butyloxycarbonyl)ethyl, 2-(n-Octyloxycarbonyl)ethyl oder 2-(2'-Ethylhexyl oxycarbonyl)ethyl bedeuten.

[0126] Bevorzugte sterisch gehinderte Phenole sind 2,6-Di *tert*. Butyl phenol,

2-*tert.*-Butyl-4-methylphenol, 6-*tert.*-Butyl-2,4-dimethyl-phenol, 2,6-Di-*tert.*-Butyl-4-methylphenol, 2-*tert.*-Butylphenol, 4-*tert.*-Butylphenol, 2,4-di-*tert.*-Butylphenol, 2-Methyl-4-*tert.*-Butylphenol, 4-*tert.*-Butyl-2,6-dimethylphenol, 2-*tert.*-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-*tert.*-Butylphenol, 2,6-Di-*tert.*-butylphenol, 2,4-Di-*tert.*-butylphenol, 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-*tert.*-Butyl-p-kresol, 3-(3',5'-Di-*tert.*-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 3-(3',5'-Di-*tert.*-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexadecylester, 3-(3',5'-Di-*tert.*-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-(3',5'-Di-*tert.*-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäure 2-ethylhexylester oder 3-(3',5'-Di-*tert.*-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester.

[0127] In den Aminophenolen können die Amino- und die phenolische Hydroxygruppe zueinander in ortho-, meta- oder para-Position stehen, bevorzugt ortho oder para.

[0128] Die Aminogruppe kann unsubstituiert in Form einer -NH₂-Gruppe vorliegen, oder mono. oder disubstituiert, bevorzugt disubstituiert. Die Substituenten können gleich oder verschieden sein, bevorzugt handelt es sich um C₁- bis C₄-Alkyl oder Hydroxy-Ci- bis C₄-Alkyl.

[0129] Beispiele für Aminophenole sind 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Aminophenol, 3-Diethylaminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Methyl-5-hydroxyethylaminophenol, 6-Methyl-3-aminophenol, Ethyl p-aminophenol, 4-Methyl-2-Aminophenol, 3-phenylaminophenol

[0130] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Antioxidans um ein Diarylamin, besonders bevorzugt der Formel



worin

Ar²⁰ und Ar²¹ unabhängig voneinander einen 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisenden, aromatischen Ring, bevorzugt mit R²¹ bzw. R²⁰ substituiertes Phenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt mit R²¹ bzw. R²⁰ substituiertes Phenyl und

R²¹ und R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, einen 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkenylrest oder einen 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest bedeuten.

[0131] Darin bedeuten

ein 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisender Alkylrest beispielsweise Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Hexyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, 2-Ethylhexyl, *n*-Decyl, 2-Propylheptyl *n*-Dodecyl, *n*-Tetradecyl, *n*-Hexadecyl, *n*-Octadecyl oder *n*-Eicosyl.

[0132] Bevorzugt handelt es sich um einen 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest. Beispiele dafür sind die oben aufgeführten 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Individuen.

[0133] Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Hexyl, *n*-Octyl, 2-Ethylhexyl, *n*-Decyl, 2-Propylheptyl *n*-Dodecyl, *n*-Tetradecyl oder *n*-Hexadecyl, besonders bevorzugt sind Methyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, und 2-Ethylhexyl.

[0134] 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Alkenylreste sind Vinyl, Allyl, Isopropenyl, Octenyl, Decenyl, Dodecenyl, Tetradecenyl, Hexadecenyl und Octadecenyl.

[0135] 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Hydroxyalkylreste sind beispielsweise Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl und 2-Hydroxyprop-2-yl.

[0136] Bevorzugt handelt es sich bei R²¹ und R²⁰ unabhängig voneinander um Wasserstoff, Methyl, *iso* Propyl, *tert*. Butyl, 2-Ethylhexyl, Hydroxymethyl oder 2-Hydroxyprop-2-yl.

[0137] In einer bevorzugten Ausführungsform sind R²¹ und R²⁰ gleich.

[0138] Bevorzugte Diphenylamine sind Diphenylamin, Dinaphthylamin, 4,4'-Di(dimethylbenzyl)diphenylamin (CAS 10081-67-1), 4-Hydroxydiphenylamin (CAS 122-37-2), 4-Methoxy-2-methyldiphenylamin (CAS 41317-15-1), alkylierte Diphenylamine, Reaktionsprodukt von Diphenylamin mit 2,4,4-Trimethylpenten (CAS 68411-46-1, Irganox® L57), Reaktionsprodukt von Styrol mit Diphenylmethan (CAS 68442-68-2), p-Aminodiphenylamin (CAS 101-54-), 4-Isopropylaminodiphenylamin (CAS 101-72-4), Bis(nonyl)diphenylamin (Reaktionsprodukt von Diphenylamin mit Nonen, Bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)amin (CAS 15721-78-5), 4-(Dimethylbutylamino)diphenylamin (CAS 793-24-8), 4-[3-(1-Naphthylamino)propyl]morpholin (CAS 5235-82-5), N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin (CAS 793-24-8), Alpha-Methylstyrol umgesetzt mit Diphenylamin (Naugalube® AMS), Phenyl-alpha-naphthylamine (Additin® 7130), Styrol umgesetzt mit Diphenylamin (Additin® 7135 oder Naugalube® 635), butyliertes, octyliertes Diphenylamin (Naugalube® 640), octyliertes, styryliertes Diphenylamin (Naugalube® 680), Phenyl-alpha-naphthylamin (Naugard® PA-NA).

[0139] Die Herstellung der alkylierten Diphenylamine ist allgemein beschrieben in Lubricant Additives, Chemistry and

Applications, second edition, edited by L. R. Rudnick, CRC Press 2009, International Standard Book Number-13:978-1-4200-5964-9 (Hardcover), Part 1, Chapter 1. Die hier genannten aminischen Antioxidanzien, insbesondere Derivate von Diphenylaminen und N-Phenyl-naphthylaminen sind ebenfalls bevorzugt. Im Allgemeinen kann Diphenylamin oder N-Phenyl-naphthylamin mit Isobuten, Diisobuten, Nonen, Styrol, α -Methylstyrol oder Propylentetramer unter Verwendung geeigneter Katalysatoren umgesetzt werden, wobei Gemische mono- und disubstituierter Produkte als besonders bevorzugte Diphenylamine erhalten werden. Es können auch Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Diphenylamin mit Gemischen der genannten Olefine eingesetzt werden.

[0140] Besonders bevorzugt ist das Reaktionsprodukt von Diphenylamin mit 2,4,4-Trimethylpenten (CAS 68411-46-1, Irganox® L57) sowie butyliertes, octyliertes Diphenylamin (Naugalube® 640).

Verwendung

[0141] Der mit dem erfindungsgemäßen Copolymer additierte Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieseldieselkraftstoff, ganz besonders ein Dieseldieselkraftstoff, enthaltend mindestens ein Biobrennstofföl, insbesondere ein Dieseldieselkraftstoff, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester (FAME).

[0142] Es stellt eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, daß die Kombination aus Copolymer und optional Antioxidans einen quartären Stickstoffverbindungen und Fettsäurealkylester enthaltenden Dieseldieselkraftstoff sogar unter den im Einspritzsystem herrschenden Bedingungen stabilisieren kann, also unter hohem Druck, bevorzugt bis 1500 bar, und bei Temperaturen bis 120 °C. Somit stellt ein Verfahren zur Stabilisierung eines quartären Stickstoffverbindungen und Fettsäurealkylester enthaltenden Dieseldieselkraftstoffes im Einspritzsystem eines Dieselmotors bei einem Druck bis 1500 bar und bei Temperaturen bis 120 °C mit Hilfe mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers optional zusammen mit mindestens einem Antioxidans eine bevorzugte Ausführungsform dar.

[0143] Der Kraftstoff kann weitere übliche Additive enthalten. Häufig werden die beschriebenen Copolymere in Form von Kraftstoffadditivgemischen eingesetzt, zusammen mit üblichen Additiven:

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

[0144] Im Falle von Ottokraftstoffen sind dies vor allem Schmierfähigkeitsverbesserer (Friction Modifier), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Copolymere, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0145] Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:

B1) Detergenz-Additive

[0146] 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.

[0147] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergenz-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, vorzugsweise von 113 bis 10.000, besonders bevorzugt von 300 bis 5.000, stärker bevorzugt von 300 bis 3.000, noch stärker bevorzugt von 500 bis 2.500 und insbesondere von 700 bis 2.500, vor allem von 800 bis 1500. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren insbesondere Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von vorzugsweise jeweils 300 bis 5.000, besonders bevorzugt 300 bis 3.000, stärker bevorzugt 500 bis 2.500 noch stärker bevorzugt 700 bis 2.500 und insbesondere 800 bis 1.500 in Betracht.

[0148] 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 Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der 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.

[0149] 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.

[0150] Weitere besondere Monoaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

[0151] Nitrogruppen (Db), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A 96/03367 und in der WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α,β -Dinitropolyisobutenen) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutenen) dar.

[0152] 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.

[0153] 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.

[0154] 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.

[0155] 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} -Alkylcyclo-hexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propy-

lenoxid 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.

[0156] Carbonsäureestergruppen (Dg) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100 °C, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

[0157] 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.

[0158] 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 Dimethyl-aminopropylamin. 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.

[0159] 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

[0160] Mitverwendete Trägeröle können mineralischer oder synthetischer Natur sein. Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 bis 2000, aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkane. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500 °C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

[0161] 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.

[0162] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit M_n = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0163] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁- bis C₃₀-Alkyl-cyclohexanolen oder C₁- bis C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol

Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder 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-C₂- bis C₆-Alkylenoxidamine oder funktionelle

Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0164] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatomen. Typische Ver-treter 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.

[0165] 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.

[0166] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, vorzugsweise etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 30 C₃- bis C₆-Alkylenoxideinheiten, z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtli-mitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₁₈-Alkylrest steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C₆- bis C₁₈-Alkoho-len mit C₃- bis C₆-Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C₆-C₁₈-Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethyl-hexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentade-canol, Hexadecanol, Octadecanol und deren Konstitutions- und Stellungsisomere. Die Alkohole können sowohl in Form der reinen Isomere als auch in Form technischer Gemische eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Alkohol ist Tridecanol. Beispiele für C₃- bis C₆-Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylen-oxid, Butylenoxid, wie 1,2-Buty-lenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders bevorzugt sind hierunter C₃- bis C₄-Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Buty-lenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

[0167] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913 beschrieben sind.

[0168] Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

[0169] 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

[0170] Geeignete Kaltfließverbesserer sind im Prinzip alle organischen Verbindungen, welche in der Lage sind, das Fließverhalten von Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldkraftstoffen in der Kälte zu verbessern. Zweckmäßigerweise müssen sie eine ausreichende Öllöslichkeit aufweisen. Insbesondere kommen hierfür die üblicherweise bei Mitteldes-tillaten aus fossilem Ursprung, also bei üblichen mineralischen Dieseldkraftstoffen, eingesetzten Kaltfließverbesserer ("middle distillate flow improvers", "MDFI") in Betracht. Jedoch können auch organische Verbindungen verwendet wer-den, die beim Einsatz in üblichen Dieseldkraftstoffen zum Teil oder überwiegend die Eigenschaften eines Wax Anti-Settling Additivs ("WASA") aufweisen. Auch können sie zum Teil oder überwiegend als Nukleatoren wirken. Es können aber auch Mischungen aus als MDFI wirksamen und/oder als WASA wirksamen und/oder als Nukleatoren wirksamen organischen Verbindungen eingesetzt werden.

[0171] 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.

[0172] 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.

[0173] 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.

[0174] Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

[0175] 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.

[0176] 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.

[0177] 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.

[0178] Beispiele für geeignete Carbonsäurealkenylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, 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").

[0179] Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

[0180] 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.

[0181] 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.

[0182] 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.

[0183] 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.

[0184] 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.

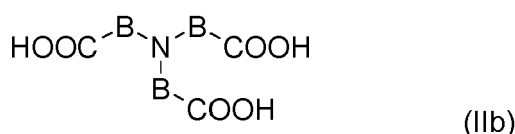
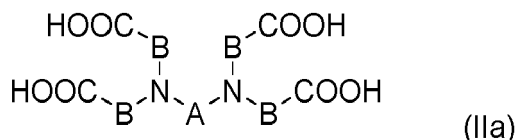
[0185] Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Poly-oxoalkylenester, Poly-oxoalkylenether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoff-

atomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 5000. Derartige Polyoxylalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 061 895 sowie in der US 4 491 455 beschrieben. Besondere Polyoxylalkylenverbindungen basieren auf Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Weiterhin sind Polyoxylalkylenmono- und -diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure geeignet.

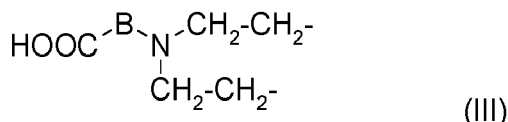
[0186] Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel $>NR^7$, worin 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 geeigneten 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, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Bernsteinsäuren.

[0187] Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens einer tertiären 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.

[0188] Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens einer tertiären Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb



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



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

[0189] 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.

[0190] Geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_6 -Alkylengruppen der Variablen A sind beispielsweise 1,1-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,5-Pentylen, 2-Methyl-1,4-buty-

len, 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.

[0191] 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.

[0192] 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.

[0193] 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.

[0194] 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.

[0195] 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.

[0196] 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.

[0197] 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.

[0198] 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.

[0199] Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K6) geeignete Poly(meth)acryl-säureester sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäure-estern. 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.

[0200] Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieseldieselkraftstoff wird der Kaltfließverbesserer bzw. das Gemisch verschiedener Kaltfließverbesserer in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm, zugegeben.

B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

[0201] 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

[0202] 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

[0203] Geeignete Demulgatoren sind z.B. die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkyl-substituierten Phenol- und Naphthalinsulfonaten und die Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, außerdem neutrale Verbindungen wie Alkoholalkoxylate, z.B. Alkoholethoxylate, Phenolalkoxylate, z.B. tert-Butylphenolethoxylat oder tert-Pentylphenolethoxylat, Fettsäuren, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.

B7) Dehazer

[0204] 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

[0205] Geeignete Antischaummittel sind z.B. Polyether-modifizierte Polysiloxane, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) und RHODOSIL (Rhône Poulenc).

B9) Cetanzahlverbesserer

[0206] Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

B11) Metalldeaktivatoren

[0207] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propan-diamin.

B12) Lösungsmittel

[0208] Geeignete sind z.B. unpolare organische Lösungsmittel wie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylol, "white spirit" und Produkte, die unter dem Handelsnamen SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) und EXXSOL (ExxonMobil) vertrieben werden, sowie polare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie 2-Ethylhexanol, Decanol und Isotridecanol. Derartige Lösungsmittel gelangen meist zusammen mit den vorgenannten Additiven und Co-Additiven, die sie zur besseren Handhabung lösen oder verdünnen sollen, in den Dieseldieselkraftstoff.

C) Kraftstoffe

[0209] 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 Additiv in Mitteldestillat-Kraftstoffen, besonders Dieseldieselkraftstoffen, ganz besonders in Dieseldieselkraftstoffen, enthaltend Biobrennstofföle eingesetzt.

[0210] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Dieseldieselkraftstoffe, enthaltend mindestens ein Biobrennstofföl und mindestens ein Copolymer, wie oben beschrieben, sowie optional mindestens ein weiteres Additiv.

[0211] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Betreiben eines Dieselmotors mit einem derartigen erfindungsgemäßen Kraftstoff, insbesondere von direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen. Dieser wirksame Gehalt (Dosierate) des Copolymers im Kraftstoff liegt in der Regel bei 5 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise bei 6 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere bei 8 bis 500 Gew.-ppm, vor allem bei 10 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Kraftstoff.

[0212] Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft im Prinzip jegliche Kraftstoffe, bevorzugt Diesel- und Ottokraftstoffe, besonders Dieseldieselkraftstoffen, ganz besonders in Dieseldieselkraftstoffen, enthaltend Biobrennstofföle, insbesondere Dieseldieselkraftstoffe.

kraftstoffe, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester (FAME).

[0213] Bei Mitteldestillat-Kraftstoffen wie Dieselkraftstoffen 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. Dieselkraftstoffen 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. Dieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0214] Die Qualitäten der Heizöle und Dieselkraftstoffe 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.).

[0215] 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 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mitteldestillat fossilen, pflanzlichem oder tierischen Ursprungs und Biobrennstofföl.

[0216] Es sind auch Kraftstoffe denkbar, die zu einem größeren Teil Biobrennstofföle enthalten oder sogar aus ihnen bestehen, beispielsweise zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und sogar zu 100 Gew.-% (B100).

[0217] 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, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkylester, besonders bevorzugt Methyl- oder Ethylester und ganz besonders bevorzugt Methylester 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") bzw. Talgmethylester (engl. tallow methyl ester, "TME"), Methylester von wiedergewonnenen Pflanzenölen, aufbereiteten Altspeiseölen und -frittierfetten, sogenanntes used vegetable oil ("UVO") oder waste vegetable oil ("WVE") oder used cooking oil methyl ester ("UCOME"), Tallöl methylester (engl. Tall oil methyl ester) und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

[0218] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselkraftstoffen 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.

[0219] 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.

[0220] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der thermischen und/oder Oxidationsstabilität, besonders der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen, bevorzugt Dieselkraftstoffen, besonders bevorzugt Dieselkraftstoffen, enthaltend mindestens ein Biobrennstofföl, gemessen in Form der DIN EN 15751:2014-06 um mindestens eine Stunde, bevorzugt um mindestens zwei Stunden, besonders bevorzugt um mindestens drei Stunden, wobei man dem Kraftstoff mindestens 10 Gew.ppm, bevorzugt mindestens 20 Gew.ppm bezogen auf den Kraftstoff mindestens eines der beschriebenen Copolymeren hinzufügt, vermischt und das so erhältliche Gemisch einer thermischen und/oder oxidativen Belastung aussetzt.

[0221] 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.

[0222] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiele

Zusätze:

[0223] Komponente 1: Mit Propylenoxid in 2-Ethylhexanol quaternisiertes Bernsteinsäureamid auf Basis Polyisobuten-

bernsteinsäureanhydrid (PIBSA1000) und 3-Dimethylamino-1-propylamin, hergestellt analog Herstellungsbeispiel 1 der WO 12/004300 A1.

[0224] Komponente 2: Mit Propylenoxid in Gegenwart von Polyisobutenbernsteinsäure (auf Basis PIB1000) in 2-Ethylhexanol quaternisiertes N,N-Dimethylhexadecylamin ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_2$, CAS 112-69-6), hergestellt gemäß Beispiel 6 der WO 2014/195464 A1.

[0225] Polysäure: Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und einer Mischung aus C_{20} - C_{24} -Olefinen, vollständig hydrolysiert, hergestellt gemäß Synthesebeispiel 2 der WO 2015/113681 A1 mit dem dort angegebenen Molekulargewicht.

BHT: 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol

Beispiel 1

[0226] Ein B7 Diesel Kraftstoff gemäß DIN EN590 mit Sojamethylester als FAME wurde mit Hilfe des Tests gemäß der DIN EN 15751:2014-06 in einem Gerät Rancimat®, Modell Metrohm 873 Biodiesel Ranzimat, der Metrohm AG, Herisau, Schweiz, auf seine thermische Stabilität untersucht. Dazu wurden 7,5 g des Kraftstoffs die in der Tabelle angegebenen Mengen an Zusätzen (in mg/kg) hinzugegeben und der Test gemäß DIN EN 15751:2014-06 durchgeführt, indem durch die auf 110 °C aufgeheizte Probe ein Luftstrom von 10 Liter pro Stunde geleitet wird. Der leichtflüchtigen Bestandteile enthaltende Strom wird in 60 ml entmineralisiertes Wasser geleitet und die Leitfähigkeit bestimmt. Ein sprunghafter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit gibt das in der Tabelle angegebene Ende der Induktionszeit (in Stunden) an.

Eintrag	Komponente 1	Komponente 2	Polysäure	BHT	Induktionszeit [h]
1	-	-	-	-	16,45
2	32	-	-	-	12,83
3	32	-	28	-	20,36
2a)	-	32	-	-	9,66
3b)	-	32	28	-	17,76
3c)	-	-	28	-	21,66
4	-	-	-	70	21,63
5	32	-	-	70	19,97
6	32	-	28	70	30,82
5a)	-	32	-	70	17,65
6a)	-	32	28	70	29,11
7	-	-	28	70	31,74
8	-	-	28	-	21,66

Beispiel 2

[0227] Der obige B7 Diesel Kraftstoff gemäß DIN EN590 mit Zusätzen gemäß der nachfolgenden Tabelle wurde einem Test nach ASTM D2274 und EN 15751 unterworfen, um die Bedingungen in einem modernen Dieselmotor mit Hochdruckeinspritzung zu simulieren. Dazu wurden die jeweiligen Kraftstoffe in einem Hochdrucksystem bei 1450 bar und einer Temperatur hinter der Hochdruckpumpe von 120 °C für die angegebene Zeit zirkuliert und anschließend einem Stabilitätstest nach EN 15751 (Rancimat Test) unterzogen.

Eintrag	Komponente 1	Polysäure	BHT	Zirkulationszeit [h]	Induktionszeit [h]
1a	-	-	-	0	30
1b	-	-	-	5	13
2a	133	-	-	0	30
2b	133	-	-	5	11
3a	133	28	-	0	55
3b	133	28	-	5	20

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid, mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen, optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden, aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(Da) Vinylestern,
(Db) Vinylethern,
(Dc)(Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,
(Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,
(De) N-Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylverbindungen von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen, N-Vinylamide oder N-Vinyllactame,
(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten
(Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,
(Dh) (Meth)acrylsäureamiden und
(Di) Allylaminen,
gefolgt von

in einem zweiten Reaktionsschritt (II) teilweise oder vollständige Hydrolyse von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten, optional zusammen mit mindestens einem Antioxidans, zur Verbesserung der thermischen und/oder Oxidationsstabilität von Biobrennstoffölen, bevorzugt von Dieseldieselkraftstoffen, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester und ferner enthaltend mindestens eine quartäre Stickstoffverbindung.

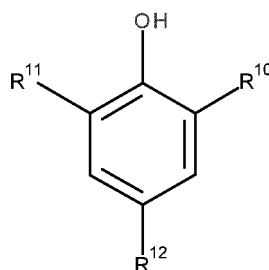
2. Verfahren zur Erhöhung der thermischen und/oder Oxidationsstabilität von Biobrennstoffölen, bevorzugt Dieseldieselkraftstoffen, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester und ferner enthaltend mindestens eine quartäre Stickstoffverbindung, bevorzugt gemessen in Form der DIN EN 15751:2014-06, **dadurch gekennzeichnet, daß** man mindestens ein Biobrennstofföl, bevorzugt einen Dieseldieselkraftstoff, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester bereitstellt und dieses Biobrennstofföl oder bevorzugt diesen Dieseldieselkraftstoff, enthaltend mindestens einen Fettsäurealkylester mit mindestens einer quartären Stickstoffverbindung und mindestens 10 Gew.ppm bezogen auf den Kraftstoff mindestens eines Copolymeren wie beschrieben in Anspruch 1 und optional zusammen mit mindestens einem Antioxidans, vermischt und das so erhältliche Gemisch einer thermischen und/oder oxidativen Belastung aussetzt.

3. Dieseldieselkraftstoffgemisch, enthaltend

- eine Hauptmenge eines Dieseldieselkraftstoffes,
- mindestens einen Fettsäurealkylester,
- mindestens eine quartäre Stickstoffverbindung,
- mindestens ein Copolymer gemäß Anspruch 1 und
- optional mit mindestens ein Antioxidans.

4. Verwendung, Verfahren und Dieseldieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Antioxidans anwesend ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolen und Diarylaminen.

5. Verwendung, Verfahren und Dieseldieselkraftstoffgemisch gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Phenol der Formel



anwesend ist, worin

R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest oder einen 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkenylrest, wobei einer der beiden Reste R^{10} und R^{11} auch Wasserstoff sein kann, bevorzugt einen 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest und R^{12} zusätzlich Wasserstoff oder eine C_1 - C_{10} -Alkyloxycarbonyl- C_1 - C_4 -alkylgruppe bedeuten.

6. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Phenol anwesend ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylendioxydiphenol (Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyl-eth-1'-yl)-phenol, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Nonylphenol [11066-49-2], Octylphenol [140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, Koresin® der BASF AG, 3,5-Di-tert.-Butyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester, 4-tert.-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 6-Isopropyl-m-Kresol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 6-iso.-Butyl-2,4-dinitrophenol, 6-sek.-Butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma BASF, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-di-tert.-Butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, 3-(3',5'-di-Methyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis(3-tert.-Butyl-5-ethyl-2-hydroxyphen-1-yl)methan, Bis(3,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxyphen-1-yl)methan, Bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxyphen-1-yl)methan, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)methan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)ethan, Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)sulfid, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)sulfid, 1,1-Bis(3,4-Dimethyl-2-hydroxyphen-1-yl)-2-methylpropan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-3-methyl-2-hydroxyphen-1-yl)butan, 1,3,5-Tris[1'-(3'',5''-di-tert.-Butyl-4''-hydroxyphen-1''-yl)-meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzol, 1,1,4-Tris(5'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-2'-methylphen-1'-yl)butan, Aminophenole, wie z.B. para-Aminophenol, 3-Diethylaminophenol, Nitrosophenole, wie z.B. para-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-Kresol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzylalkohol (Syringaalkohol), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon (Acetovanillon), Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol, Tocopherole, wie z.B. α-, β-, γ-, δ- und ε-Tocopherol, Tocol, α-Tocopherolhydrochinon, Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methylbrenzcatechin, tert.-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 2-Methyl-p-hydrochinon,

2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin, tert-Butylhydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxyphenol, Hydrochinonmonobenzylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Amylhydrochinon, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran), 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure (Trolox®), und deren Derivate.

7. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Diarylamin der Formel



anwesend ist, worin

Ar^{20} und Ar^{21} unabhängig voneinander einen 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisenden, aromatischen Ring, bevorzugt mit R^{21} bzw. R^{20} substituiertes Phenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt mit R^{21} bzw. R^{20} substituiertes Phenyl und

R^{21} und R^{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, einen 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkenylrest oder einen 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest bedeuten.

8. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei Monomer (B) um ein α -Olefin mit mindestens 14 bis einschließlich 26 Kohlenstoffatomen handelt.

9. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei Olefin (C) um ein mehr als 30 Kohlenstoffatome aufweisendes Polymer von Propen, 1-Buten, 2-Buten oder iso-Buten oder solche enthaltende Olefingemische, bevorzugt von iso-Buten oder solches enthaltende Olefingemische mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 5000 g/mol handelt.

10. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stoffgemisch der Olefine (B) und (C) gemittelt auf ihre Stoffmengen mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist.

11. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das molare Verhältnis von (A) / ((B) und (C)) (in Summe) von 10:1 bis 1:10 beträgt.

12. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** molare Verhältnis von Monomer (B) zum Monomer (C) von 1 : 0,05 bis 10 beträgt.

13. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Copolymer kein Monomer (D) enthält.

14. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Fettsäurealkylester um einen Methyl- oder Ethylester handelt.

15. Verwendung, Verfahren und Dieselkraftstoffgemisch gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Fettsäurealkylester ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME"), Tierfettmethylester ("FME"), Talmethylester ("TME"), Methylester von wiedergewonnenen Pflanzenölen, aufbereiteten Altspeiseölen und -frittierfetten, used vegetable oil ("UVO"), waste vegetable oil ("WVE"), used cooking oil methyl ester ("UCOME"), Tallöl methylester und Rapsölmethylester ("RME").



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 21 1629

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2022/106301 A1 (BASF SE [DE]) 27. Mai 2022 (2022-05-27) * Beispiele 1, 4-6; Ansprüche 1-2, 13, 16; S. 20, Z. 23 - S.21, Z. 18 * -----	2, 3, 8, 13-15	INV. C10L1/16 C10L1/195 C10L1/196 C10L1/197 C10L1/236
X,D	WO 2018/114348 A1 (BASF SE [DE]) 28. Juni 2018 (2018-06-28) * Ansprüche 1-4, 6-7, 10-12; Synthesebeispiele 1-2; Anwendungsbeispiele; S. 13, Z. 11-19; S. 16, Z. 41 - S. 17, Z. 37; S. 22, Z. 24-25; S. 26, Z. 17-21 * -----	1-15	ADD. C10L1/183 C10L1/222 C10L1/223 C10L1/232
A,D	WO 2014/195464 A1 (BASF SE [DE]) 11. Dezember 2014 (2014-12-11) * S. 65, Z. 18-29;; Ansprüche , 11-15, 22 * -----	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 27. April 2023	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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 22 21 1629

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-04-2023

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	WO 2022106301 A1	27-05-2022	KEINE	
15	WO 2018114348 A1	28-06-2018	EP 3555242 A1 WO 2018114348 A1	23-10-2019 28-06-2018
20	WO 2014195464 A1	11-12-2014	AU 2014276831 A1 AU 2017203096 A1 CA 2914279 A1 CN 105849238 A EP 3004294 A1 EP 3205705 A1 EP 3653689 A1 ES 2633936 T3 ES 2829274 T3 HU E051178 T2 KR 20160015386 A PL 3004294 T3 PL 3205705 T3 RU 2015156745 A US 2016130514 A1 US 2017342340 A1 US 2019367828 A1 US 2020255755 A1 US 2021363451 A1 WO 2014195464 A1	24-12-2015 01-06-2017 11-12-2014 10-08-2016 13-04-2016 16-08-2017 20-05-2020 26-09-2017 31-05-2021 01-03-2021 12-02-2016 31-10-2017 11-01-2021 14-07-2017 12-05-2016 30-11-2017 05-12-2019 13-08-2020 25-11-2021 11-12-2014
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 14195464 A [0002]
- WO 12004300 A [0002] [0104]
- WO 15113681 A [0004] [0005]
- WO 18114348 A [0005]
- WO 2012004300 A [0102]
- WO 2006135881 A1 [0104]
- WO 10132259 A1 [0104]
- WO 2008060888 A2 [0104]
- WO 2011095819 A1 [0104]
- GB 2496514 A [0104]
- WO 2013117616 A1 [0104]
- WO 14202425 A2 [0104]
- WO 14195464 A1 [0104]
- WO 15040147 A1 [0104]
- WO 14064151 A1 [0104]
- WO 2013064689 A1 [0104]
- WO 2013087701 A1 [0104]
- WO 13000997 A1 [0104]
- EP 244616 A [0148]
- WO 9424231 A [0148]
- WO 9703946 A [0149]
- DE 19620262 A [0150]
- WO 9603367 A [0151]
- WO 9603479 A [0151]
- EP 476485 A [0152]
- EP 307815 A [0153]
- WO 8701126 A [0153]
- EP 639632 A [0154]
- EP 310875 A [0155] [0163]
- EP 356725 A [0155] [0163]
- EP 700985 A [0155] [0163]
- US 4877416 A [0155] [0163]
- DE 3838918 A [0156] [0164]
- EP 831141 A [0158]
- DE 3826608 A [0165]
- DE 4142241 A [0165]
- DE 4309074 A [0165]
- EP 452328 A [0165]
- EP 548617 A [0165]
- DE 10102913 A [0167]
- WO 9929748 A [0179]
- WO 2005054314 A [0181]
- WO 2004035715 A [0184]
- EP 061895 A [0185]
- US 4491455 A [0185]
- WO 9318115 A [0197]
- EP 261957 A [0198]
- WO 0044857 A [0199]
- WO 98004656 A [0201]
- US 6743266 B2 [0201]
- WO 0047698 A [0219]
- WO 12004300 A1 [0223]
- WO 2014195464 A1 [0224]
- WO 2015113681 A1 [0225]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CHEMICAL ABSTRACTS, 146598-26-7 [0120]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 2082-79-3 [0120]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 6683-19-8 [0120]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 10081-67-1 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 122-37-2 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 41317-15-1 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 68411-46-1 [0138] [0140]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 68442-68-2 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 101-54 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 101-72-4 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 15721-78-5 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 793-24-8 [0138]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 5235-82-5 [0138]
- Lubricant Additives, Chemistry and Applications. CRC Press, 2009 [0139]
- N. A. PLATE ; V. P. SHIBAEV. Comb-Like Polymers. Structure and Properties. J. Poly. Sci. Macromolecular Revs., 1974, vol. 8, 117-253 [0184]
- Amines, aliphatic. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry [0186]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A12, 617 [0214]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 112-69-6 [0224]