

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/009306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10M 145/12 (2006.01) *C10L 1/196* (2006.01)
C10M 145/14 (2006.01) *C10L 10/04* (2006.01)
C10M 145/16 (2006.01) *C10N 30/12* (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01) *C10N 60/00* (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01) *C10N 20/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066466

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2016 (12.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15177085.6 16. Juli 2015 (16.07.2015) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: MEZGER, Jochen; Im Hafergarten 2, 67308
Lautersheim (DE). PERETOLCHIN, Maxim;
Sommerbergstrasse 19, 67466 Lambrecht (DE). GARCIA
CASTRO, Ivette; Hindenburgstrasse 9, 67067
Ludwigshafen (DE). MUEHLBACH, Klaus; Im
Zaunruecken 20, 67269 Gruenstadt (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, ZRX -
C6, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/009306 A1

(54) Title: CORROSION INHIBITORS FOR FUELS AND LUBRICANTS

(54) Bezeichnung : KORROSIONSINHIBITOREN FÜR KRAFT- UND SCHMIERSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to novel uses of corrosion inhibitors in fuels and lubricants.

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

Korrosionsinhibitoren für Kraft- und Schmierstoffe

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verwendungen von Korrosionsinhibitoren in Kraft- und Schmierstoffen.

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

- 10
Nachteilig an diesen Korrosionsinhibitoren ist, daß sie insbesondere in Gegenwart von Calcium-Ionen zu Ausfällungen neigen und dadurch ihre korrosionsinhibierende Wirkung vermindert wird. Die durch diese Ausfällungen gebildeten Ablagerungen können darüber hinaus die Funktionsweise von Motoren, Motorbestandteilen oder Teilen des Kraftstoffsystems, insbesondere dem Einspritzsystem, speziell den Einspritzpumpen oder -düsen, beeinträchtigen.

- 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.

- 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.

- 25 Es bestand daher die Aufgabe, Korrosionsinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die eine erhöhte Verträglichkeit gegen Calcium-Ionen zeigen und dabei ihre Wirkung als Korrosionsinhibitor behalten.

- 30 Die Aufgabe wird gelöst durch die anspruchsgemäße Verwendung.

- US 3382056 lehrt die Verwendung von niedrigmolekularen Copolymeren enthaltend Olefine und Bernsteinsäure und deren Derivate in einpolymerisierter Form als Antirostadditive in raffinierten Kraftstoffzusammensetzungen.

- 35 JP 55-085679 lehrt die Verwendung von hydrolytisch geöffneten Copolymeren des Molgewichts M_w von 2000 bis 30000 aus α -Olefinen mit 20 bis 60 Kohlenstoffatomen und Maleinsäureanhydrid als öllösliche Rostinhibitoren in Mineralöl oder Schmierstoffen.

- 40 Aus US 5080686 und EP 299120 ist bekannt, daß Alkyl- und Alkenybernssteinsäuren und deren Derivate sowie Copolymere enthaltend Olefine und Bernsteinsäure und deren Derivate in einpolymerisierter Form als Korrosionsinhibitoren in oxygenierten Kraftstoffsystemen fungieren.

Aus keiner dieser Schriften geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren eine erhöhte Verträglichkeit gegen Calcium-Ionen aufweisen.

5 Aus US 5766273 ist es bekannt, Polymergemische, die als eine Komponente Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen enthalten, als Additive für Mineralölmitteldestillate zur Verbesserung der Fließeigenschaften, insbesondere des Cloud Point (CP) und des cold filter plugging point (CFPP) einzusetzen. Hinweise auf den Einsatz als Korrosionsinhibitor werden nicht gegeben.

10 Aus WO 2011/1153178 ist bekannt, aromatische Amine an carbonsäuregruppenhaltige Copolymere zu binden, die so erhaltenen Amide fungieren als Schmierstoffadditive. Eine Wirkung des carbonsäuregruppenhaltigen Copolymers gegen Korrosion wird nicht beschrieben.

15 Aus WO 96/28486 sind Copolymere aus monoethylenisch ungesättigten C4- bis C12-Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit 1-Olefinen mit 3 bis 14 C-Atomen bekannt. Deren Umsetzung mit Aminen führt zu Korrosionsinhibitoren, eine Wirkung des Copolymers allein gegen Korrosion wird nicht beschrieben.

20 US 5,670,462 beschreibt Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C4- bis C30-Olefinen. Die Verwendung gegen Korrosion wird nicht beschrieben.

25 JP 2007-077216 beschreibt Öle, enthaltend Partialester von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen mit Alkylenglykolen. Eine Wirkung des Copolymers allein gegen Korrosion wird nicht beschrieben.

30 Aus der Internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2015/051752 und dem Anmeldedatum 29. Januar 2015 ist es bekannt, teilweise oder vollständig hydrolysierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen als Korrosionsinhibitoren einzusetzen. Der Hydrolysegrad muß dabei mindestens 10% betragen.

Demgemäß ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch - in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

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

40 (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,

5 (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

10 (Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,

(Dh) (Meth)acrylsäureamiden und

(Di) Allylaminen,

gefolgt von

15 - in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben.

20

als Korrosionsinhibitoren in Kraft- oder Schmierstoffen, bevorzugt in Kraftstoffen, besonders bevorzugt in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.

25 Die beschriebenen Copolymere zeigen einen besonderen Vorteil in Kraft- oder Schmierstoffen, besonders in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.ppm und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.ppm und insbesondere mindestens 0,5 Gew.ppm. Denkbar ist auch ein Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von
30 mindestens 1 Gew.ppm, bevorzugt mindestens 2 und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.ppm.

Es stellt einen Vorteil der beschriebenen Copolymere dar, daß sie ihre korrosionsinhibierende Wirkung auch in Gegenwart von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink zeigen, be-
35 vorzugt auch in Gegenwart von Erdalkalimetallen. Der Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen in Kraftstoffen rührt beispielsweise her durch Vermischung mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallen-haltigen Schmierstoffen, beispielsweise in der Kraftstoffpumpe. Ferner können Alkali- und/oder Erdalkalimetalle aus nicht oder unzureichend entsalzten Kraftstoffadditiven stammen, beispielsweise Trägerölen. Durch das Einschleppen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen in
40 die Kraftstoffe können die oben genannten Nachteile hervorgerufen werden. Eine Quelle für Zink sind beispielsweise anti-wear Additive.

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

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

Ferner ist Zink hervorzuheben

5

Mit besonderem Vorteil sind die beschriebenen Copolymere auch in Gegenwart von Calcium noch aktiv und zeigen keine Ausfällungen.

Die angegebenen Mengen an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink beziehen sich dabei jeweils auf einzelne Metallespezies.

10

Beschreibung des Copolymers

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.

15

Unter Derivaten werden dabei verstanden

20

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

25

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

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

30

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.

35

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.

40

5

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.

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

10 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, Methylmalonsäure und Tetrahydrophthalsäure, bevorzugt um Maleinsäure und Fumarsäure und besonders bevorzugt um Maleinsäure und deren Derivate.

15 Insbesondere handelt es sich bei dem Monomer (A) um Maleinsäureanhydrid.

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.

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

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

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

40 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.

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.

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.

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.

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

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.

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-%.

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 Raffi-

nat 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 unverzweigten Butene im Raffinat 1 in der Regel praktisch inert und nur das Isobuten wird polymerisiert.

5

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.

10

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.

15

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

20

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.

25

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.

30

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

40

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.

- 5 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,
 - 10 (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
 - 15 (Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen
 - (Dh) (Meth)acrylsäureamiden und
 - (Di) Allylaminen.

Beispiele für Vinylester (Da) sind Vinylester von C2- bis C12-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 (Neoheptansäure, 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).

Beispiele für Vinylether (Db) sind Vinylether von C1- bis C12-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.

Bevorzugte (Meth)acrylsäureester (Dc) sind (Meth)acrylsäureester von C5- bis C12-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.

Beispiele für Monomere (Dd) sind Allylalkohole und Allylether von C2- bis C12-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.

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

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

5

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.

10

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

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

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

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).

20

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

25 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, 30 besonders bevorzugt 1,05 - 1,3:1, ganz besonders bevorzugt 1,07 - 1,2:1 und insbesondere 1,1 - 1,15:1.

35 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.

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

40 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%.

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

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

5

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

10

Erfindungsgemäß bleiben mehr als 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt, bevorzugt mindestens 92%, besonders bevorzugt mindestens 94%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95%, insbesondere mindestens 97% und speziell mindestens 98%.

15

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

20

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

25

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

30

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.

35

40

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

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

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.

5

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.

10

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 Ionentauscherharzen.

15

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.

20

Sollten die aus Schritt (II) erhaltenen Copolymere noch Reste von Säureanionen enthalten, so kann es bevorzugt sein, diese Säureanionen mit Hilfe eines Ionentauschers 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.

25

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 4 kDa auf (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

30

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).

35

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.

40

Der Gehalt an freien Säuregruppen im Copolymer nach Durchlaufen des Reaktionsschrittes (II) beträgt bevorzugt weniger als 5 mmol/g Copolymer, besonders bevorzugt weniger als 3, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 mmol/g Copolymer und insbesondere weniger als 1 mmol/g Copolymer.

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.

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

Verwendung

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Inhibierung der Korrosion von Eisen-, Stahl- und/oder Buntmetalloberflächen.

Unter den Buntmetallen sind dabei Kupfer und dessen Legierungen bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird die Korrosion von Stahloberflächen inhibiert.

Die beschriebenen Copolymere werden Kraftstoffen mit dem oben spezifizierten Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink in der Regel in Mengen von 1 bis 60, bevorzugt 4 bis 50 Gew. ppm und besonders bevorzugt von 10 bis 40 Gew. ppm zugesetzt.

Häufig werden die beschriebenen Copolymere in Form von Kraftstoffadditivgemischen eingesetzt, zusammen mit üblichen Additiven:

Im Falle von Dieselmotorkraftstoffen 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, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

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

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

B1) Detergenz-Additive

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:

- 5
- (Da) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (Db) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;
- 10 (Dc) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (Dd) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- 15 (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;
- 20 (Dg) Carbonsäureestergruppen;
- (Dh) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder
- 25 (Di) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen.

30 Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergenz-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, vorzugsweise von 113 bis 10.000, besonders bevorzugt von 300 bis 5.000, stärker bevorzugt von 300 bis 3.000, noch stärker bevorzugt von 500 bis 2.500 und insbesondere von 700 bis 2.500, vor allem von 800 bis 1500. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren 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.

40 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 überwie-

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

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.

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.

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

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.

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 Alkali-

metall- 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.

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.

Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁- bis C₃₀-Alkylcyclo-hexanolen oder C₁- bis C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isobutylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

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.

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, Säure-amide 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.

5

10

15

20

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, Tetra-ethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die Polyisobutenyl-substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

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.

25

B2) Trägeröle

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

30

35

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.

40

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

5 Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - bis C_{30} -alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Amino-gruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder
10 Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly- C_2 - bis C_6 -Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.
15

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

25 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.

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

1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

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

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

10 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

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

Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

- 30 (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
35 (K6) Poly(meth)acrylsäureestern.

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.

40 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 ge-

nannten 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.

5

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

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

15

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

20

Geeignete Carbonsäurealkenylester sind beispielsweise C_2 - bis C_{14} -Alkenylester, z.B. die Vinyl- und Propenylester, von Carbonsäuren mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der 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.

25

Beispiele für geeignete Carbonsäurealkenylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenyl-ester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Carbonsäurealkenylester ist Vinylacetat; typische hieraus resultierende Copolymere der Gruppe (K1) sind die mit am häufigsten eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymere ("EVA").

30

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

35

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.

40

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.

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.

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.

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

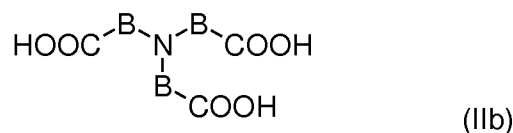
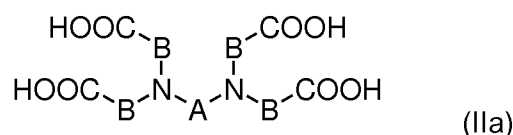
Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Polyoxyalkylenester, Polyoxyalkylenether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils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

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

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

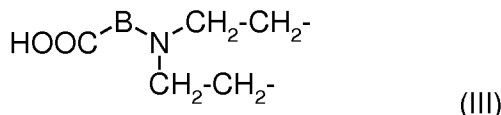
Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb

35



40

in denen die Variable A eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₆-Alkylengruppe oder die Gruppierung



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

10 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.

15 Geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₆-Alkylengruppen der Variablen A sind beispielsweise 1,1-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,5-Pentylen, 2-Methyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,6-Hexylen (Hexamethylen) und insbesondere 1,2-Ethylen. Vorzugsweise umfasst die Variable A 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatome.

20 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.

25 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.

30 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
35 genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäuren bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R⁸ gleich.

40 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.

5 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.

10 Als weitere typische Beispiele für die Komponente (K4) seien die N,N-Dialkylammoniumumsalze 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.

20 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.

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.

25 Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K6) geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth)Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50.000 bis 500.000. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten C₁₄- und C₁₅-Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

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

B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

Geeignete Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver bzw. Friction Modifier) basieren üblicherweise auf Fettsäuren oder Fettsäureestern. Typische Beispiele sind Tallölfettsäure, wie
5 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.

10 B5) Andere Korrosionsinhibitoren als das beschriebene Copolymer

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.
15

B6) Demulgatoren

Geeignete Demulgatoren sind z.B. die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkyl-substituierten Phenol- und Naphthalinsulfonaten und die Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, außerdem neutrale Verbindungen wie Alkoholalkoxylate, z.B. Alkoholethoxylate, Phenolalkoxylate, z.B. tert-Butylphenoethoxylat oder tert-Pentylphenoethoxylat, Fettsäuren, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.
20
25

B7) Dehazer

Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolite).
30

B8) Antischaummittel

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).
35

B9) Cetanzahlverbesserer

Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.
40

B10) Antioxidantien

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

5

B11) Metalldeaktivatoren

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

10

B12) Lösungsmittel

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

20

C) Kraftstoffe

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

25

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.

30

35

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.).

40

Die erfindungsgemäße Verwendung in Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, betrifft auch Mischungen aus solchen Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen (Biodiesel). Derartige Mischungen werden von dem Begriff "Mitteldestillat-Kraftstoff" umfasst. Sie sind handelsüblich und enthalten meist die Biobrennstofföle in untergeordneten Mengen, typischerweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mitteldestillat fossilen, pflanzlichem oder tierischen Ursprungs und Biobrennstofföl.

Biobrennstofföle basieren in der Regel auf Fettsäureestern, vorzugsweise im wesentlichen auf Alkylester von Fettsäuren, die sich von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten ableiten. Unter Alkylestern werden üblicherweise Niedrigalkylester, insbesondere C₁- bis C₄-Alkylester, verstanden, die durch Umesterung der in pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten vorkommenden Glyceride, insbesondere Triglyceride, mittels Niedrigalkoholen, beispielsweise Ethanol oder vor allem Methanol ("FAME"), erhältlich sind. Typische Niedrigalkylester auf Basis von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, die als Biobrennstofföl oder Komponenten hierfür Verwendung finden, sind beispielsweise Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselmotorkraftstoffen 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.

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.

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

Beispiele

35 GPC-Analytik

Wenn nicht anders angegeben wurde das massenmittlere M_w und zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polymere mittels Gel-Permeations-Chromatographie gemessen (GPC). GPC-Trennung erfolgte über zwei PLge Mixed B-Säulen (Agilent) in Tetrahydrofuran bei 35 °C. Die Kalibrierung erfolgte mittels eines engverteilten Polystyrolstandards (Firma PSS, Deutschland) mit Molekulargewicht 162-50400 Da. Hexylbenzol wurde als Marker für niedriges Molekulargewicht verwendet.

Herstellungsbeispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift

- 5 In einem Reaktor mit Ankerrührer wurde das Olefin oder die Mischung aus Olefinen mit oder ohne Lösungsmittel (als Massepolymerisation) vorgelegt. Die Mischung wurde unter einem Stickstoffstrom und unter Rühren auf die angegebene Temperatur erhitzt. Hierzu gab man den angegebenen Radikalstarter (optional im gleichen Lösungsmittel verdünnt) und geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (1 Äquivalent bezogen auf Olefinmonomer). Der Reaktionsansatz wurde
10 bei gleicher Temperatur für die angegebene Reaktionszeit gerührt und dann abgekühlt.

Falls eine Hydrolyse erwünscht ist, wurde anschließend in der angegebenen Menge Wasser zugegeben und entweder bei 95°C, 10-14 h oder unter Druck bei 110°C 3 h gerührt.

15 Synthesebeispiel 1

In einem 2 L Glasreaktor mit Ankerrührer wurden eine Mischung aus C₂₀-C₂₄ Olefinen (363,2 g, Durchschnittmolmasse 296 g/mol) und Solvesso 150 (231,5 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf) vorgelegt. Die Mischung wurde im Stickstoffstrom und unter Rühren auf 160 °C er-
20 hitzt. Hierzu gab man innerhalb 5 h eine Lösung von di-tertButylperoxid (29,6 g, Fa. Akzo Nobel) in Solvesso 150 (260,5 g) und geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (120,3 g). Der Reaktionsansatz wurde 1 h bei 160 °C gerührt und dann abgekühlt. Der Wirkstoffgehalt betrug etwa 40%.

Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1210 g/mol, Mw = 2330 g/mol, was einer
25 Dispersität von 1,9 entspricht.

Synthesebeispiel 2 (Vergleich)

Dem Produkt aus Synthesebeispiel 1 wurde bei einer Temperatur von 95 °C Wasser (19,9 g)
30 innerhalb 3 h zugegeben und anschliessend 11 h weiter gerührt. Die Säurezahl betrug 104 mg KOH/g

Anwendungsbeispiele

- 35 1) Calciumverträglichkeitstest:
100 ml Motorenöl (Shell Helix®, Figur 1, Becherglas ganz links, mit einem Ca-Gehalt von 1500 ppm, Mg-Gehalt 1100 ppm und Zn-Gehalt 1300 ppm) wurden im Becherglas auf 70°C erhitzt und anschließend 1 ml Korrosionsinhibitor zugesetzt (Figur 1 oben). Sollte die Lösung noch klar sein, gibt man weitere 1 ml Inhibitor zu (Figur 1 unten). Wenn sich die Lösung trübt, gilt der Test
40 als nicht bestanden (z.B. Figur 1, mittleres Becherglas). Figur 1 zeigt das mit Copolymer gemäß Synthesebeispiel 1 (40%ig in Solvent Naphtha) versetzte, klar bleibende Öl rechts. Im mittleren Becherglas wurde Dimerfettsäure (dimere Ölsäure; CAS: 61788-89-4, 20%ig in Solvent Naphtha) eingesetzt. Man erkennt eine deutlich sichtbare Trübung.

Aus den obigen Synthesebeispielen wurden durch Vermischen mit Polyisobutenamin (Molmasse 1000), Polypropylenglykol als Trägeröl und Lösungsmittel und Dehazer die folgenden Additivformulierungen hergestellt und in die Anwendungsbeispiele eingesetzt (Zusammensetzungen in Gewichtsteilen):

5

Angaben in mg/kg	Polyisobutenamin	Trägeröl	Lösungsmittel/Dehazer	Korrosionsschutz
Formulierung 1 (Vergleich)	248	195	47	10 (Dimerfettsäure)
Formulierung 2 (Vergleich)	248	195	47	10 (Synthesebeispiel 2)
Formulierung 3	248	195	47	10 (Synthesebeispiel 1)

2) Stahlkorrosionstest nach ASTM D 665 B (Benzin)

10 Als Kraftstoff wurde handelsüblicher Ottokraftstoff E0 CEC RF-12-09 der Firma Haltermann eingesetzt und mit einem Additivpaket aus Polyisobutenamin und Trägeröl additiviert wie oben angegeben. Zur Formulierung wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Korrosionsinhibitoren (jeweils 40%ig in Solvent Naphtha) zugesetzt und einem Korrosionstest nach ASTM D 665 B unterworfen.

15 Als Vergleich wurde Dimerfettsäure als Korrosionsinhibitor (dimere Ölsäure; CAS: 61788-89-4, 40%ig in Solvent Naphtha) eingesetzt.

Formulierung	Dosierung [mg/kg]	Korrosionsschutz	NACE-Rating
Haltermann E0 CEC RF-12-09	unadditiverter Kraftstoff	-	D
Formulierung 1 (Vergleich)	500	10 mg/kg Dimerfettsäure	B++
Formulierung 2 (Vergleich)	500	10 mg/kg Synthesebeispiel 2	B++
Formulierung 3	500	10 mg/kg Synthesebeispiel 1	B+

Die Bewertung erfolgte folgendermaßen:

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

- D 50 % bis 75% der gesamten Oberfläche verrostet
 E 75 % bis 100% der gesamten Oberfläche verrostet

5 Man sieht, daß mit dem erfindungsgemäßen Copolymer ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden, wie mit den Vergleichsverbindungen.

3) Stahlkorrosionstest nach ASTM D 665 B (Diesel)

10 Als Kraftstoff wurde handelsüblicher Dieselmotorkraftstoff aus Südamerika eingesetzt und mit einem Additivpaket versetzt wie folgt:

Angaben in mg/kg	Detergenz/ Anti-Schaummittel/ Lösungsmittel/Dehazer	Korrosionsschutz
Formulierung 5 (Vergleich)	96	5 (Vergleich)
Formulierung 6	96	12,5 (Synthesebeispiel 1)

15 Bei dem Korrosionsschutzmittel aus Formulierung 5 handelt es sich als Vergleich um 2-(8-Heptadecen-1-yl)-4,5-dihydro-1H-Imidazol-1-ethanol, CAS-Nr. 95-38-5, Wirkstoffgehalt 90 – 100%.

In der erfindungsgemäßen Formulierung 6 wurde das Produkt aus Synthesebeispiel 1 (40% in Solvesso 150) eingesetzt.

20 Die in der folgenden Tabelle angegebenen Formulierungen wurden einem Korrosionstest nach ASTM D 665 B unterworfen.

Formulierung	Dosierung [mg/kg]	Korrosionsschutz	NACE-Rating
Formulierung 4	unadditiverter Testkraftstoff aus Südamerika	-	E
Formulierung 5 (Vergleich)	101	2-(8-Heptadecen-1-yl)-4,5-dihydro-1H-Imidazol-1-ethanol	C
Formulierung 6	108,5	Synthesebeispiel 1	C

25 Man sieht, daß mit dem erfindungsgemäßen Copolymer ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden, wie mit der Vergleichsverbindung.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch
5 - in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von
- (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren
Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem
Anhydrid einer Dicarbonsäure,
10
- (B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlen-
stoffatomen,
- (C) optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden,
15 aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und
- (D) optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschie-
den von den Monomeren (A), (B) und (C) sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus
20 (Da) Vinylestern,
(Db) Vinylethern,
(Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufwei-
sen,
(Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,
25 (De) N-Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylverbindun-
gen von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen, N-Vinylamide oder
N-Vinyllactame,
(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten
(Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,
30 (Dh) (Meth)acrylsäureamiden und
(Di) Allylaminen,
- gefolgt von
- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweiser Hydrolyse der im aus (I) er-
haltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweiser Verseifung
35 von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten, mit
der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunk-
tionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben,
- 40 als Korrosionsinhibitoren in Kraft- oder Schmierstoffen, bevorzugt in Kraftstoffen, beson-
ders bevorzugt in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen
und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.

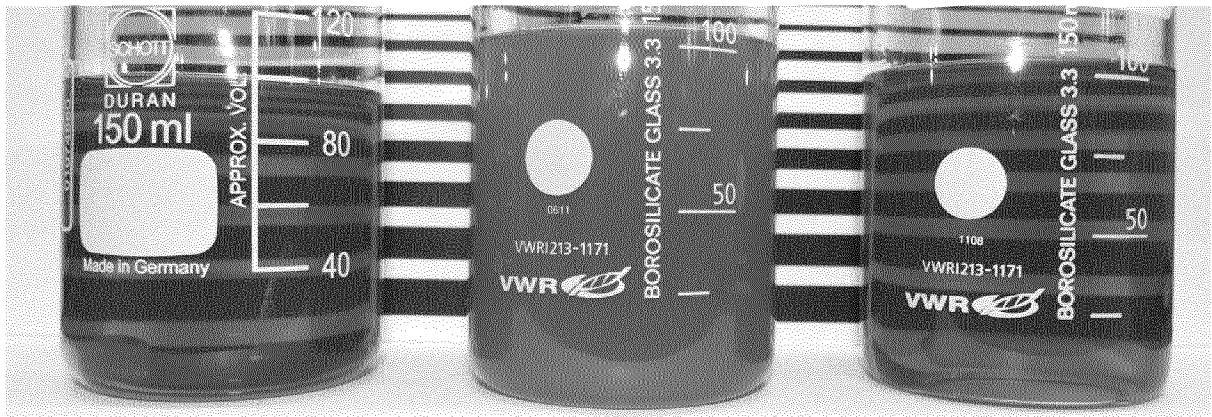
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder Zink ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Zink, Magnesium und Calcium.
- 5 3. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Monomer (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, Methacrylsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid.
- 10 4. Verwendung 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.
- 15 5. Verwendung 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.
- 20 6. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Stoffgemisch der Olefine (B) und (C) gemittelt auf ihre Stoffmengen mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist.
- 25 7. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Monomere (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (Da), (Db), (Dc), (De) und (Df).
- 30 8. Verwendung 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.
9. Verwendung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß molare Verhältnis von Monomer (B) zum Monomer (C) von 1 : 0,05 bis 10 beträgt.
- 35 10. Verwendung gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß 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.
- 40 11. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und der optionale Reaktionsschritt (II) nicht durchlaufen wird.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und im Reaktionsschritt (II) mehr

als 90% und bis zu 99,9% der Anhydridfunktionalitäten intakt bleiben.

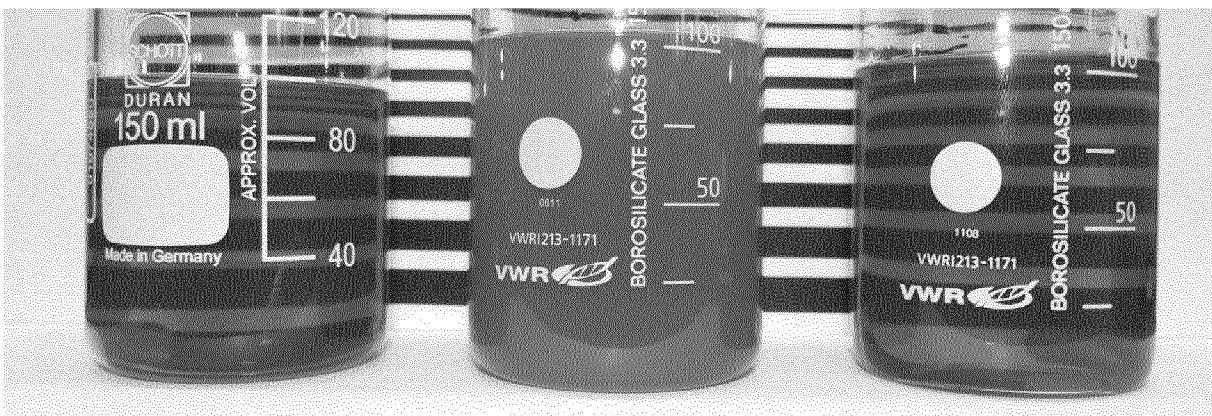
- 5
13. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Inhibierung der Korrosion von Eisen-, Stahl- und/oder Buntmetalloberflächen.
14. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Inhibierung der Korrosion von Kupfer und kupferhaltigen Legierungen.
- 10 15. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kraftstoff um einen Diesel- oder Ottokraftstoff handelt.

Figur 1

Figur 1a



Figur 1b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C10M145/12	C10M145/14	C10M145/16	C10L1/14	C10L1/16
	C10L1/196	C10L10/04			
ADD.	C10N30/12	C10N60/00	C10N20/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10M C10N C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 382 056 A (ENVER MEHMEDBASICH) 7 May 1968 (1968-05-07) cited in the application the whole document	1-15
X	US 5 422 023 A (FRANCISCO MANUEL A [US]) 6 June 1995 (1995-06-06) claim 1; example 1	1-8,11, 13,14
X	DATABASE WPI Week 198827 Thomson Scientific, London, GB; AN 1988-187412 XP002750507, & JP S63 125599 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 28 May 1988 (1988-05-28) abstract	1-7,10, 11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 August 2016	19/10/2016

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Greß, Tobias
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066466

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP S55 85679 A (MITSUBISHI CHEM IND) 27 June 1980 (1980-06-27) cited in the application abstract	1-7,11, 12
X	----- US 3 909 215 A (KRAY LOUIS R) 30 September 1975 (1975-09-30) claims 7-9; tables 3-4	1-7,11, 13,15
X	----- WO 2012/087781 A1 (LUBRIZOL CORP [US]; SALOMON MARY [US]; EDGAR JULIE [US]; BARTON WILLIA) 28 June 2012 (2012-06-28) paragraph [0021]; claims 1,7	1-7,11
X	----- US 2008/319240 A1 (STARK JOSEPH L [US] ET AL) 25 December 2008 (2008-12-25) abstract claims 1,6; example 6	1-7,11
X	----- JP S59 100196 A (MITSUBISHI CHEM IND) 9 June 1984 (1984-06-09) abstract	1,3,4,6, 8,11-13
X	----- DE 37 30 885 A1 (BASF AG [DE]) 23 March 1989 (1989-03-23) page 2, lines 28-30; claim 1; examples 8-11	1,3,4,6, 8,11-13, 15
X	----- DE 37 33 172 A1 (BASF AG [DE]) 20 April 1989 (1989-04-20) page 1, lines 12-17; examples 13,18,11	1,3,4,6, 8,11-13, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2016/066466

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
11 (in full); 1-10, 12-15 (in part)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 11 (in full); 1-10, 12-15 (in part)

Use of copolymers which can be obtained in a first reaction step (I) by copolymerization of
(A) at least one ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid or derivatives thereof,
(B) at least one alpha olefin having at least 12 to 30 carbon atoms.

2. Claims 1-10, 12-15 (all in part)

Use of copolymers which can be obtained in a first reaction step (I) by copolymerization of
(A) at least one ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid or derivatives thereof,
(B) at least one alpha olefin having at least 12 to 30 carbon atoms; in a second reaction
step (II) by partial hydrolysis of the anhydride functionalities contained in the copolymer
obtained under (I) and/or by partial saponification of the carboxylic acid ester functionalities
contained in the copolymer obtained under (I), with the proviso that more than 90 % of the
contained anhydride and carboxylic acid ester functionalities remain intact after reaction
step (II).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/066466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3382056	A	07-05-1968	NONE

US 5422023	A	06-06-1995	NONE

JP S63125599	A	28-05-1988	JP H0668111 B2 31-08-1994 JP S63125599 A 28-05-1988

JP S5585679	A	27-06-1980	JP S5585679 A 27-06-1980 JP S5922791 B2 29-05-1984

US 3909215	A	30-09-1975	NONE

WO 2012087781	A1	28-06-2012	AU 2011349666 A1 04-07-2013 CA 2822051 A1 28-06-2012 CN 103384718 A 06-11-2013 EP 2655579 A1 30-10-2013 JP 5881736 B2 09-03-2016 JP 2014500388 A 09-01-2014 KR 20130130025 A 29-11-2013 US 2014051615 A1 20-02-2014 WO 2012087781 A1 28-06-2012

US 2008319240	A1	25-12-2008	US 2008319240 A1 25-12-2008 US 2012031810 A1 09-02-2012 US 2013087480 A1 11-04-2013

JP S59100196	A	09-06-1984	JP H0414160 B2 11-03-1992 JP S59100196 A 09-06-1984

DE 3730885	A1	23-03-1989	NONE

DE 3733172	A1	20-04-1989	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C10M145/12	C10M145/14
	C10L1/196	C10L10/04
ADD.	C10N30/12	C10N60/00
		C10N20/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C10M C10N C10L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 382 056 A (ENVER MEHMEDBASICH) 7. Mai 1968 (1968-05-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15
X	US 5 422 023 A (FRANCISCO MANUEL A [US]) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-8,11, 13,14
X	DATABASE WPI Week 198827 Thomson Scientific, London, GB; AN 1988-187412 XP002750507, & JP S63 125599 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 28. Mai 1988 (1988-05-28) Zusammenfassung ----- -/--	1-7,10, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. August 2016		19/10/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Greß, Tobias

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP S55 85679 A (MITSUBISHI CHEM IND) 27. Juni 1980 (1980-06-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-7,11, 12
X	US 3 909 215 A (KRAY LOUIS R) 30. September 1975 (1975-09-30) Ansprüche 7-9; Tabellen 3-4 -----	1-7,11, 13,15
X	WO 2012/087781 A1 (LUBRIZOL CORP [US]; SALOMON MARY [US]; EDGAR JULIE [US]; BARTON WILLIA) 28. Juni 2012 (2012-06-28) Absatz [0021]; Ansprüche 1,7 -----	1-7,11
X	US 2008/319240 A1 (STARK JOSEPH L [US] ET AL) 25. Dezember 2008 (2008-12-25) Zusammenfassung Ansprüche 1,6; Beispiel 6 -----	1-7,11
X	JP S59 100196 A (MITSUBISHI CHEM IND) 9. Juni 1984 (1984-06-09) Zusammenfassung -----	1,3,4,6, 8,11-13
X	DE 37 30 885 A1 (BASF AG [DE]) 23. März 1989 (1989-03-23) Seite 2, Zeilen 28-30; Anspruch 1; Beispiele 8-11 -----	1,3,4,6, 8,11-13, 15
X	DE 37 33 172 A1 (BASF AG [DE]) 20. April 1989 (1989-04-20) Seite 1, Zeilen 12-17; Beispiele 13,18,11 -----	1,3,4,6, 8,11-13, 15

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
11(vollständig); 1-10, 12-15(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 11(vollständig); 1-10, 12-15(teilweise)

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, (B) mindestens einem alpha-Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen.

2. Ansprüche: 1-10, 12-15(alle teilweise)

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivate, (B) mindestens einem alpha-Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlenstoffatomen; in einem zweiten Reaktionsschritt (II) teilweiser Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweiser Verseifung von im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3382056	A	07-05-1968	KEINE	
US 5422023	A	06-06-1995	KEINE	
JP S63125599	A	28-05-1988	JP H0668111 B2 JP S63125599 A	31-08-1994 28-05-1988
JP S5585679	A	27-06-1980	JP S5585679 A JP S5922791 B2	27-06-1980 29-05-1984
US 3909215	A	30-09-1975	KEINE	
WO 2012087781	A1	28-06-2012	AU 2011349666 A1 CA 2822051 A1 CN 103384718 A EP 2655579 A1 JP 5881736 B2 JP 2014500388 A KR 20130130025 A US 2014051615 A1 WO 2012087781 A1	04-07-2013 28-06-2012 06-11-2013 30-10-2013 09-03-2016 09-01-2014 29-11-2013 20-02-2014 28-06-2012
US 2008319240	A1	25-12-2008	US 2008319240 A1 US 2012031810 A1 US 2013087480 A1	25-12-2008 09-02-2012 11-04-2013
JP S59100196	A	09-06-1984	JP H0414160 B2 JP S59100196 A	11-03-1992 09-06-1984
DE 3730885	A1	23-03-1989	KEINE	
DE 3733172	A1	20-04-1989	KEINE	