



(11) **EP 2 589 647 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.2013 Patentblatt 2013/19

(51) Int Cl.:
C10L 1/22 ^(2006.01) **C10L 10/04** ^(2006.01)
C10L 10/06 ^(2006.01) **C10M 133/08** ^(2006.01)
C10M 149/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11187959.9**

(22) Anmeldetag: **04.11.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

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

(72) Erfinder:
• **Hansch, Markus Dr.**
67346 Speyer (DE)

- **Böhnke, Harald Dr.**
68167 Mannheim (DE)
- **Völkel, Ludwig Dr.**
67117 Limburgerhof (DE)
- **Walter, Marc Dr.**
67227 Frankenthal (DE)
- **Grabarse, Wolfgang Dr.**
68163 Mannheim (DE)

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

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

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige quaternisierte Polyetheramine und deren Herstellung. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Verbindungen als Kraft- und Schmierstoffadditiv. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung dieser quaternisierten Stickstoffverbindungen als Kraftstoffzusatz zur Verringerung oder Verhinderung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und zur Minimierung des Leistungsverlustes (power loss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen. Gegenstand der Erfindung sind auch Additivpakete, welche diese Polyetheramine enthalten; sowie damit additivierte Kraft- und Schmierstoffe. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser quaternisierten Stickstoffverbindungen als Additiv für Ottokraftstoffe, insbesondere zur Verbesserung der Einlasssystemsauberkeit von Ottomotoren.

EP 2 589 647 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige quaternisierte Polyetheramine und deren Herstellung, Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Verbindungen als Kraft- und Schmierstoffadditiv. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung dieser quaternisierten Stickstoffverbindungen als Kraftstoffzusatz zur Verringerung oder Verhinderung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und zur Minimierung des Leistungsverlustes (power loss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen. Gegenstand der Erfindung sind auch Additivpakete, welche diese Polyetheramine enthalten; sowie damit additivierte Kraft- und Schmierstoffe. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser quaternisierten Stickstoffverbindungen als Additiv für Ottokraftstoffe, insbesondere zur Verbesserung der Einlasssystemsaußerkeit von Ottomotoren.

Stand der Technik:

[0002] Bei direkteinspritzenden Dieselmotoren wird der Kraftstoff durch eine direkt in den Brennraum reichende Mehrloch-Einspritzdüse des Motors eingespritzt und feinst verteilt (vernebelt), anstatt wie beim klassischen (Kammer-)Dieselmotor in eine Vor- oder Wirbelkammer eingeführt zu werden. Der Vorteil der direkteinspritzenden Dieselmotoren liegt in ihrer für Dieselmotoren hohen Leistung und einem dennoch geringen Verbrauch. Außerdem erreichen diese Motoren ein sehr hohes Drehmoment schon bei niedrigen Drehzahlen.

[0003] Zurzeit werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt, um den Kraftstoff direkt in den Brennraum des Dieselmotors einzuspritzen: die konventionelle Verteilereinspritzpumpe, das Pumpe-Düse-System (Unit-Injector-System bzw. Unit-Pump-System) und das Common-Rail-System.

[0004] Beim Common-Rail-System wird der Dieselmotorkraftstoff von einer Pumpe mit Drücken bis zu 2000 bar in eine Hochdruckleitung, die Common-Rail gefördert. Ausgehend von der Common-Rail laufen Stichleitungen zu den verschiedenen Injektoren, die den Kraftstoff direkt in den Brennraum injizieren. Dabei liegt auf der Common-Rail stets der volle Druck an, was eine Mehrfacheinspritzung oder eine spezielle Einspritzform ermöglicht. Bei den anderen Injektionssystemen ist dagegen nur eine geringere Variation der Einspritzung möglich. Die Einspritzung beim Common-Rail wird im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt: (1.) Voreinspritzung, durch die im Wesentlichen eine weichere Verbrennung erreicht wird, so dass harte Verbrennungsgeräusche ("Nageln") vermindert werden und der Motorlauf ruhig erscheint; (2.) Haupteinspritzung, die insbesondere für einen guten Drehmomentverlauf verantwortlich ist; und (3.) Nacheinspritzung, die insbesondere für einen geringen NO_x -Wert sorgt. Bei dieser Nacheinspritzung wird der Kraftstoff in der Regel nicht verbrannt, sondern durch Restwärme im Zylinder verdampft. Das dabei gebildete Abgas-/Kraftstoffgemisch wird zur Abgasanlage transportiert, wo der Kraftstoff in Gegenwart geeigneter Katalysatoren als Reduktionsmittel für die Stickoxide NO_x wirkt.

[0005] Durch die variable, zylinderindividuelle Einspritzung kann beim Common-Rail-Einspritzsystem der Schadstoffausstoß des Motors, z.B. der Ausstoß von Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und insbesondere von Partikeln (Ruß), positiv beeinflusst werden. Dies ermöglicht beispielsweise, dass mit Common-Rail-Einspritzsystemen ausgerüstete Motoren der Euro 4-Norm theoretisch auch ohne zusätzlichen Partikelfilter genügen können.

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

[0007] Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Injektoren Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

[0008] Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

[0009] Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

[0010] Je nach Wirkungsweise aber auch dem bevorzugten Wirkort solcher Detergensadditive unterscheidet man

heute zwei Generationen.

[0011] Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können (keep-clean- und clean-up-Effekt) und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, nämlich an den Einlaßventilen. Derartige Detergentien, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen entstammen können, wie zum Beispiel Polyalkenamine, Polyetheramine, Polybuten-Manichbasen oder Polybutensuccinimide, gelangen im allgemeinen in Kombination mit Trägerölen und teilweise weiteren Additivkomponenten, wie z.B. Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren, zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine Lösungsmittel- bzw. Waschfunktion in Kombination mit den Detergentien aus. Trägeröle sind in der Regel hochsiedende, viskose, thermostabile Flüssigkeiten, welche die heiße Metalloberfläche überziehen und dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Verunreinigungen an der Metalloberfläche verhindern.

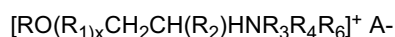
[0012] Kraftstoffadditive jüngerer Generation mit Detergenswirkung weisen häufig quaternisierte Stickstoffgruppen auf.

[0013] So beschreibt z.B. die WO 2006/135881 quaternisierte Ammoniumsalze, hergestellt durch Kondensation eines Hydrocarbyl-substituierten Acylierungsmittels und einer Sauerstoff- oder Stickstoffatom-haltigen Verbindung mit tertiärer Aminogruppe, und anschließender Quaternisierung mittels Hydrocarbylepoxid in Kombination mit stöchiometrischen Mengen einer Säure, wie insbesondere Essigsäure. Diese Additive werden insbesondere als Dieselmotorkraftstoffadditive zur Verminderung von Leistungsverlust eingesetzt.

[0014] Polyalkensubstituierte quaternisierte Amine, wie insbesondere quaternisierte Polyisobutenamine, und deren Verwendung als Detergensadditive zur Verringerung von Einlassventilablagerungen und als Schmierstoffzusatz für Verbrennungsmotoren sind in der US 2008/0113890 beschrieben.

[0015] Die US 6 331 648 B1 betrifft spezielle quaternäre Etheramin-Verbindungen die eine 1-Ethyl-1,3-propylen-Einheit zwischen Alkoxyalkette und quaternärem Stickstoff eingebaut enthalten. Über die Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Korrosionsschutz- oder Detergens-Additive in Otto- und Dieselmotorkraftstoffen wird spekuliert, ohne jedoch deren Brauchbarkeit zu belegen..

[0016] Die EP 182 669 A1 beschreibt halogen- oder schwefelhaltige alkoxylierte quaternäre Ammoniumverbindungen der generellen Struktur



wobei R_1 einen Alkylenoxiddblock darstellt. Für diese Verbindungen werden eine ganze Reihe von Anwendungen postuliert, u.a. auch allgemein als Kraft- und Schmierstoffadditive, ohne allerdings spezielle Funktionen tatsächlich experimentell zu belegen. Bevorzugte Anionen A^- sind Chlorid, Methylsulfat und Ethylsulfat.

[0017] Die US 4 564 372, US 4 581 151, US 4 600 409 und die WO 1985/000620 betreffen mit Alkylhalogeniden quaternisierte, d.h. halogenhaltige, Polyoxyalkylenamin-Salze, bei denen polyoxyalkylen-Einheit und Amineinheit über verschiedene Linkergruppen, wie insbesondere Amin-Linker des Typs -C(O)-NH-. Anwendung als Dispergatoren und Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen wird postuliert, ohne allerdings spezielle Funktionen tatsächlich experimentell zu belegen.

[0018] Es besteht daher die Aufgabe, verbesserte quaternisierte Kraftstoffadditive, bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen und insbesondere in Dieselmotorkraftstoffen und Ottomotorkraftstoffen gleichzeitig einsetzbar sind.

Kurze Beschreibung der Erfindung:

[0019] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass obige Aufgabe durch Bereitstellung speziell additiver Kraft- und Schmierstoffe gemäß der Definition in den beiliegenden Ansprüchen gelöst werden kann. Die erfindungsgemäßen Additive sind den bekannten Additiven gemäß Stand der Technik in mehrfacher Hinsicht überlegen und können in Diesel und Ottomotorkraftstoffen gleichzeitig eingesetzt werden. Sie zeichnen sich durch ihre vorteilhafte reinigende und reinhaltende Wirkung auf verschiedene Bauteile von Verbrennungsmotoren aus, wie auf Dieselmotor-Einspritzdüsen aber auch auf Einlassventile und Injektoren von Ottomotoren, und verhindern die Bildung von Brennraumablagerungen oder beseitigen bereit gebildete Brennraumablagerungen von Verbrennungsmotoren. Zudem verhindern sie die Bildung von Ablagerungen in Kraftstofffiltern oder beseitigen bereits gebildete Filterverunreinigungen.

Figurenbeschreibung:

[0020] Figur 1 zeigt die mit erfindungsgemäßen Additiven erzielbare Injektorsauberkeit nach einem Testbetrieb mit einem direkteinspritzender Otto-Motor (1b und 1 c) im Vergleich zu einem Betrieb mit nicht-additiviertem Kraftstoff (1 a).

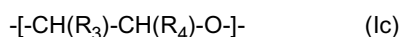
Detaillierte Beschreibung der Erfindung:**A1) Spezielle Ausführungsformen**

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere folgende spezielle Ausführungsformen:

1. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraft- oder Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens einer quaternisierten Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung

- a. eines Polyether substituierten Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit
- b. einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt.

2. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Polyether-Substituent Monomereinheiten der allgemeinen Formel Ic



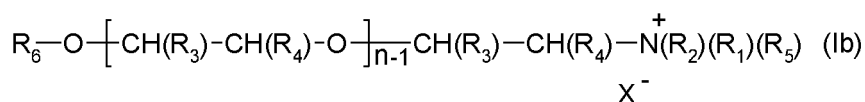
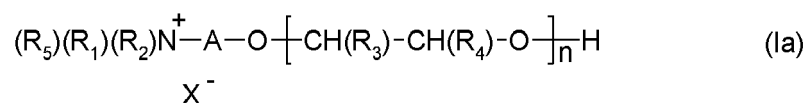
umfasst, worin

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl stehen.

3. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Ausführungsform 2, wobei das Polyether-substituierte Amin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000, insbesondere 800 bis 3000 oder 900 bis 1500 aufweist.

4. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter Alkylenoxiden ggf in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Mono- oder Polycarbonsäureestern, wie insbesondere Mono- oder Dialkylcarbonsäureestern; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Mono- oder Polycarbonsäureestern; Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten; Alkylhalogeniden; Alkylarylhalogeniden; insbesondere halogen- und schwefelfreien Quaternisierungsmitteln, wie Alkylenoxiden in Kombination mit Säure, wie z.B. einer Carbonsäure; aliphatische oder aromatische Mono- oder Polycarbonsäureestern, wie insbesondere Mono- oder Dialkylcarbonsäureestern; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Mono- oder Polycarbonsäureestern und Dialkylcarbonaten; und Mischungen davon.

5. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraft- oder Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens einer quaternisierten Stickstoffverbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib,



worin

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkenyl, Aminoalkyl oder Aminoalkenyl stehen, oder R_1 und R_2 zusammen für Alkylen, Oxyalkylen oder Aminoalkylen stehen;

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl stehen;

R_5 für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, wie insbesondere Alkyl, Hydroxyalkyl, Arylalkyl oder Hydroxyarylalkyl steht;

R_6 für Alkyl, Alkenyl, ggf ein oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom,

steht;

A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 50 steht und

X- für ein Anion, insbesondere ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion, steht.

6. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Ausführungsform 5, worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkenyl, oder Amino- C_1 - C_6 -alkyl stehen, oder R_1 und R_2 zusammen eine C_2 - C_6 -Alkyl-, C_2 - C_6 -Oxyalkyl- oder C_2 - C_6 -Aminoalkyl-Rest bilden;

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und für H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl stehen;

R_5 für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, ausgewählt unter C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl oder - $CH_2CH(OH)Aryl$ steht;

R_6 für C_1 - C_{20} -Alkyl, wie z.B. C_{10} - C_{20} -, C_{11} - C_{20} - oder C_{12} - C_{20} -Alkyl oder Aryl oder Alkylaryl, wobei Alkyl insbesondere für C_1 - C_{20} - bedeutet, steht;

A für einen geradkettigen oder verzweigten C_2 - C_6 -Alkylrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

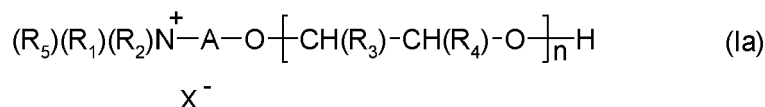
n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30 und

X- für ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion steht.

7. Kraftstoffstoffzusammensetzung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen, Ottokraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

8. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einer der vorhergehenden Ausführungsformen, insbesondere ausgewählt unter solchen, die halogen- und schwefelfrei sind.

9. Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ia,

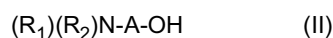


worin

R_1 bis R_5 , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

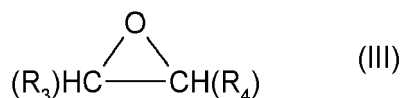
wobei man

a. ein Aminoalkanol der allgemeinen Formel II



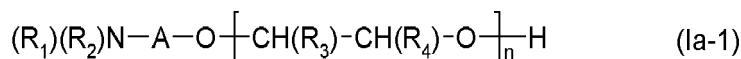
worin

R_1 , R_2 und A die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



worin

R_3 und R_4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, alkoxyliert, wobei man ein alkoxyliertes Amin der Formel



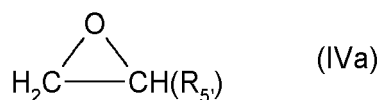
erhält, worin R_1 bis R_4 , A und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und

b. die so erhaltene Alkoxyilverbindung der Formel Ia-1 quaternisiert, wobei man ein Reaktionsprodukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia erhält, wobei die Quaternisierung beispielsweise mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV erfolgt



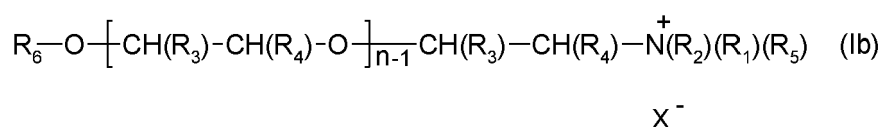
worin

R_5 für Alkyl oder Aryl steht und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder mit einem Alkylendioxyd der Formel



in Kombination mit einer Säure HX quaternisiert, worin X die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei R_5 für H, Alkyl oder Aryl steht und der Rest R_5 für eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R_5$ steht.

10. Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ib,



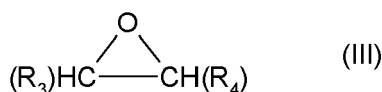
worin R_1 bis R_6 , X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen wobei man

a) einen Alkohol der allgemeinen Formel V



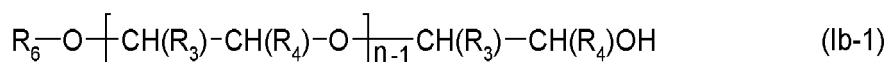
worin

R_6 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



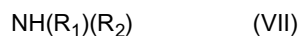
worin

R_3 und R_4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, alkoxyliert, wobei man einen Polyether der Formel Ib-1 ;

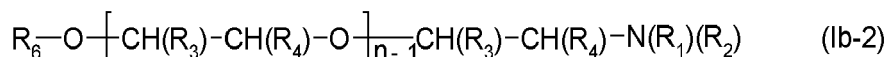


erhält; worin R_3 , R_4 und R_6 , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

b) anschließend den so erhaltenen Polyether der Formel Ib-1 mit einem Amin der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
aminiert, wobei man ein Amin der Formel Ib-2 erhält



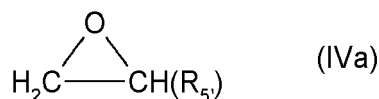
worin R_1 bis R_4 und R_6 , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, das Amin der Formel (Ib-2)
gegebenenfalls alkyliert, falls R_1 und/oder R_2 für H stehen und anschließend

c) das Produkt aus Stufe b) quaternisiert, wobei man ein Reaktionsprodukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ib erhält, wobei die Quaternisierung beispielsweise mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV erfolgt



worin

R_5 für Alkyl oder Aryl steht und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder mit einem Alkylenoxid der Formel



in Kombination mit einer Säure HX quaternisiert, worin X die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei R_5 ,
für H, Alkyl oder Aryl steht und der Rest R_5 für eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R_5$ steht.

11. Verfahren nach Ausführungsform 9 oder 10, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter: Alkylenoxiden, ggf. in Kombination mit einer Säure; Alkylcarbonaten, wie Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten, wie Dialkylsulfaten; Alkylphosphaten, Dialkylphosphaten, Halogeniden, wie Alkyl- oder Arylhalogeniden; aliphatischen und aromatischen Carbonsäureestern, wie Alkanoaten, Dicarbonsäureestern; sowie cyclischen aromatischen oder nichtaromatischen Carbonsäureestern.

12. Quaternisierte Stickstoffverbindung erhältlich nach einem Verfahren nach Ausführungsform 10 oder 11, insbesondere in halogen- und schwefelfreier Form.

13. Verwendung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Ausführungsform 8 oder hergestellt nach einer der Ausführungsformen 9 bis 11 als Kraftstoffadditiv oder Schmierstoffadditiv.

14. Verwendung nach Ausführungsform 12 als Dieselmotorkraftstoffadditiv, insbesondere als Kaltfließverbesserer, als Wachs-Anti-Settling Additiv (WASA).

15. Verwendung nach Ausführungsform 12 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI(Port Fuel Injector) -Motoren

16. Verwendung nach Ausführungsform 12 als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen oder als Additiv zur Verringerung und/ oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und /oder zur Verringerung und/ oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen..

17. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven, insbesondere Dieselmotorkraftstoffadditiven, wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Ausführungsform 8 oder hergestellt nach einer der Ausführungsformen 9 oder 10.

A2) Allgemeine Definitionen

[0022] "Halogenfrei" bzw. "schwefelfrei" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung das Fehlen von anorganischer oder organischer halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen und/oder von deren korrespondierenden Ionen, wie Halogenid-Anion und schwefelhaltigen Anionen, wie insbesondere Sulfaten. "Halogenfrei" bzw. "schwefelfrei" umfasst insbesondere das Fehlen von stöchiometrischen Mengen von halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen oder Anionen. Substöchiometrische Mengen von halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen oder Anionen liegen z.B. in molaren Verhältnissen von weniger als 1 : 0,1, oder weniger als 1 : 0,01 oder 1:0,001, oder 1:0,0001 von Quaternisierter Stickstoffverbindung zu halogenhaltigen oder schwefelhaltiger Verbindung oder Ionen davon vor..

"Halogenfrei" bzw. "schwefelfrei" umfasst insbesondere auch das vollständige Fehlen von halogenhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen und/oder von deren korrespondierenden Ionen, wie Halogenid-Anion und schwefelhaltigen Anionen, wie insbesondere Sulfaten.

[0023] "Carbonsäuren" umfassen insbesondere organische Carbonsäuren, wie insbesondere Monocarbonsäuren des Typs RCOOH, worin R für einen kurzkettigen Hydrocarbylrest steht, wie z.B. eine Niedrigalkyl- oder C₁-C₄-Alkylcarbonsäure.

[0024] "Quaternisierbare" Stickstoffgruppen oder Aminogruppen umfassen insbesondere primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen.

[0025] Werden keine gegenteiligen Angaben gemacht, so gelten folgende allgemeine Bedeutungen:

[0026] "Hydrocarbyl" ist breit auszulegen und umfasst sowohl cyclische aromatische oder nichtaromatische, als auch langkettige oder kurzkettige, gerade oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH, S, in ihrer Kette bzw. Ring enthalten können. Hydrocarbyl umfasst beispielsweise die im Folgenden definierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkyl-Reste und deren substituierten Analoga.

[0027] "Alkyl" oder "Niedrigalkyl" steht insbesondere für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 1 bis 6, 1 bis 8, 1 bis 10, 1 bis 14 oder 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl; sowie n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

[0028] "Hydroxyalkyl" steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach hydroxylierten Analoga obiger Alkylreste, wie z.B. die monohydroxylierten Analoga obiger geradkettiger oder verzweigter Alkylreste, wie z.B. die linearen Hydroxyalkylgruppen, wie z.B. solchen mit primärer (endständigen) Hydroxylgruppe, wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, oder solchen mit nichtendständigen Hydroxylgruppen, wie 1-Hydroxyethyl, 1- oder 2-Hydroxypropyl, 1- oder 2-Hydroxybutyl oder 1-, 2- oder 3-Hydroxybutyl.

[0029] "Alkenyl" steht für ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 2 bis 6, 2 bis 8 2 bis 10 oder 2 oder bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z. B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1, 2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1, 3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2, 2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

[0030] "Hydroxyalkenyl" steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach hydroxylierten Analoga obiger Alkenylreste

[0031] "Aminoalkyl" und "Aminoalkenyl" steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach aminierten Analoga obiger Alkyl- bzw. Alkenylreste, oder Analoga obiger Hydroxyalkyl, wobei die OH-Gruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist.

[0032] "Alkylen" steht für geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoff-Brückengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C₁-C₇-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-,

$-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ oder $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ oder C_1-C_4 -Alkylengruppen ausgewählt unter $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ oder für C_2-C_6 -Alkylengruppen, wie z.B. $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-CH(Et)-$, $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)-CH(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_2CH_3)_2-$, $-CH_2-CH(n-Propyl)-$, $-CH(n-Propyl)-CH_2-$, $-CH(n-Propyl)-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(n-Butyl)-$, $-CH(n-Butyl)-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH(n-Propyl)-$, $-CH(CH_2CH_3)-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_2CH_3)-$, oder für C_2-C_4 -Alkylengruppen, wie z.B. ausgewählt unter $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$.

[0033] "Oxyalkylen-Reste entsprechen der Definition obiger geradkettiger oder ein- oder mehrfach verzweigter Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenkette durch ein Sauerstoff-Heteroatom 1- oder mehrfach, insbesondere 1-fach unterbrochen ist. Als nichtlimitierende Beispiele sind zu nennen: $-CH_2-O-CH_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, oder $-CH_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3$

[0034] "Aminoalkylen" entsprechen der Definition obiger geradkettiger oder ein- oder mehrfach verzweigter Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenkette durch eine Stickstoffgruppe (insbesondere -NH-Gruppe) 1- oder mehrfach, insbesondere 1-fach unterbrochen ist. Als nichtlimitierende Beispiele sind zu nennen: $-CH_2-NH-CH_2-$, $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-$, oder $-CH_2-NH-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$, $-CH_2-NH-(CH_2)_3$.

[0035] "Alkenylen" steht für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigten Analoga obiger Alkylengruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für C_2-C_7 -Alkenylene oder C_2-C_4 -Alkenylen, wie $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH=CH-$, $-CH(CH_3)-CH=CH-$, $-CH_2-C(CH_3)=CH-$.

[0036] "Cycloalkyl" steht für carbocyclische Reste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C_3-C_{12} -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, sowie Cyclopropyl-methyl, Cyclopropyl-ethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclobutyl-ethyl, Cyclopentyl-methyl, Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl oder C_3-C_7 -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopropyl-methyl, Cyclopropyl-ethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl, wobei die Anbindung an den Rest des Moleküls über jegliches geeignetes C-Atom erfolgen kann.

[0037] "Cycloalkenyl" oder ein- oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl" steht insbesondere für monocyclische, ein oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 5 bis 8, vorzugsweise bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie z.B. die einfach ungesättigten Reste Cyclopenten-1-yl, Cyclopenten-3-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohexen-3-yl und Cyclohexen-4-yl;

[0038] "Aryl" steht für ein- oder mehrkernige, vorzugsweise ein- oder zweikernige, gegebenenfalls substituierte aromatische Reste mit 6 bis 20 wie z.B. 6 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, wie z.B. Phenyl, Biphenyl, Naphthyl wie 1- oder 2-Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Fluorenyl, Indenyl und Phenanthrenyl. Diese Arylreste können gegebenenfalls 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen.

[0039] "Alkylaryl" steht für die in beliebiger Ringposition ein- oder mehrfach, insbesondere 1- oder 2-fach, Alkyl-substituierten Analoga obiger Arylreste, wobei Aryl ebenfalls die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, wie z.B. C_1-C_4 -Alkyl-Phenyl-, wobei der C_1-C_4 -Alkylreste in beliebiger Ringposition liegen können..

[0040] "Substituenten" für hierin angegebene Reste, sind insbesondere ausgewählt sind unter Ketogruppen, $-COOH$, $-COO-Alkyl$, $-OH$, $-SH$, $-CN$, Amino, $-NO_2$, Alkyl-, oder Alkenylgruppen.

[0041] M_n (zahlenmittleres Molekulargewicht) wird in herkömmlicher Weise bestimmt; insbesondere beziehen sich die Angaben auf Werte, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie oder Massenspektrometrie.

A3) Starter-Verbindungen (Alkohole der Formel V und Aminoalkohole der Formel II)

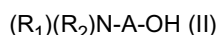
[0042]

a) Alkohole der allgemeinen Formel V



worin R_6 für Alkyl, Alkenyl, ggf ein oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom, steht;

b) Aminoalkohole der allgemeinen Formel II



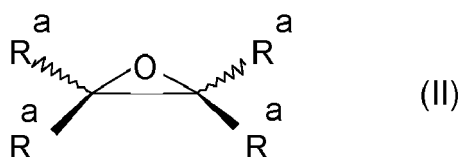
worin

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkenyl, Aminoalkyl oder Aminoalkenyl stehen, oder R_1 und R_2 zusammen für Alkylen, Oxyalkylen oder Aminoalkylen stehen; und A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

A4) Quaternisierungsmittel:

[0043] Als Quaternisierungsmittel kommen im Prinzip alle als solche geeigneten Verbindungen in Betracht. Das Quaternisierungsmittel ist insbesondere ausgewählt unter Alkylenoxiden ggf. in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Carbonsäureestern, wie insbesondere Dialkylcarboxylaten; Alkanoaten; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Carbonsäureestern; Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten; Alkylhalogeniden; Alkylarylhalogeniden; und Mischungen davon.

[0044] In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms jedoch mit mindestens einem Quaternisierungsmittel ausgewählt aus Epoxiden, insbesondere Hydrocarbyl-Epoxiden.



wobei die darin enthaltenen R^a Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen. Dabei kannder Hydrocarbylrest wenigstens 1 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere sind dies aliphatische oder aromatische Reste, wie z.B. lineare oder verzweigte C_1 - C_{14} -Alkylreste oder aromatische Reste, wie Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl.

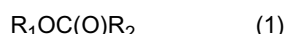
[0045] Als Hydrocarbyl-Epoxide eignen sich beispielsweise aliphatische und aromatische Alkylenoxide, wie insbesondere C_{2-16} -Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1,2-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-pentenoxid, 1,2-Decenoxid, 1,2-Dodecenoxid oder 4-Methyl-1,2-pentenoxid; Tetradecanoxid; Hexadecenoxid; sowie aromaten-substituierte Ethylenoxide, wie gegebenenfalls substituiertes Styroloxid, insbesondere Styroloxid oder 4-Methyl-styroloxid.

[0046] Im Falle der Verwendung von Epoxiden als Quaternisierungsmittel werden diese in Gegenwart oder in Abwesenheit von freien Säuren, insbesondere in Gegenwart oder Abwesenheit von freien Protonensäuren, wie vor allem mit C_{1-12} -Monocarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure oder C_{2-12} -Dicarbonsäuren wie Oxalsäure oder Adipinsäure; oder auch in Gegenwart oder Abwesenheit von Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure oder wässrigen Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, eingesetzt. Das so hergestellte Quaternisierungsprodukt ist damit entweder "säurehaltig" oder "säurefrei" im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0047] Als weitere Gruppe von Quaternisierungsmittel sind insbesondere zu nennen Alkylester einer cycloaromatischen oder cycloaliphatischen Mono- oder Polycarbonsäure (insbesondere einer Mono- oder Dicarbonsäure) oder einer aliphatischen Polycarbonsäure (insbesondere Dicarbonsäure).

[0048] In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms jedoch mit mindestens einem Quaternisierungsmittel ausgewählt unter

a) Verbindungen der allgemeinen Formel 1 ist



worin

R_1 für einen Niedrigalkylrest steht und

R_2 für einen gegebenenfalls substituierten einkernigen Aryl- oder Cycloalkylrest steht, wobei der Substituent ausgewählt ist unter OH, NH_2 , NO_2 , $C(O)OR_3$; $R_{1a}OC(O)-$, worin R_{1a} die oben für R_1 angegebenen Bedeutungen

besitzt, und R_3 für H oder R_1 steht;

oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel 2



worin

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

A für Hydrocarbylen (wie Alkylen oder Alkenylen) steht

Als insbesondere geeignete Quaternisierungsmittel sind die Niedrigalkylester der Oxalsäure zu nennen, wie Dimethyloxalat und Diethyloxalat.

[0049] Besonders geeignet sind Verbindungen der Formel 1, worin

R_1 für einen C_1 -, C_2 - oder C_3 -Alkylrest steht und

R_2 für einen substituierten Phenylrest steht, wobei der Substituent für HO- oder einen Esterrest der Formel $R_{1a}OC(O)-$ steht der sich in para-, meta- oder insbesondere ortho-Stellung zum Rest $R_1OC(O)-$ am aromatischen Ring befindet.

[0050] Als insbesondere geeignete Quaternisierungsmittel sind die Niedrigalkylester der Salicylsäure zu nennen, wie Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n- und i-Propylsalicylat, und n-, i- oder tert-Butylsalicylat.

[0051] Ein " aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion" X- ist beispielsweise ein Halogenid, wie z.B. ein Chlorid oder Bromid, ein Sulfatrest ($(SO_4)^{2-}$), oder der anionische Rest einer ein- oder mehrwertigen, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, oder der anionische Rest $ROC(O)O-$ resultierend aus der Quaternisierungsreaktion eines Dialkylcarbonates.

A5) Quaternisierbare Stickstoff-Verbindungen (der Formel II):

[0052] Die quaternisierbare Stickstoff-Verbindung ist ausgewählt unter Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe und wenigstens einer Hydroxylgruppe, welche mit einem Polyetherrest verknüpfbar ist.

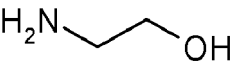
[0053] Insbesondere ausgewählt sind die quaternisierbaren Stickstoff-Verbindung unter Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Diaminen.

[0054] Beispiele für geeignete "hydroxyalkyl-substituierte Mono- oder Polyamine" sind solche, die mit wenigstens einem, wie z.B. 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, Hydroxyalkyl-Substituierten ausgestattet sind.

[0055] Als Beispiele für "Hydroxyalkyl-substituierte Monoamine" können genannt werden: N-Hydroxyalkyl-monoamine, N,N-Dihydroxyalkyl-monoamine und N,N,N-Trihydroxyalkyl-monoamine, wobei die Hydroxyalkylgruppen gleich oder verschieden sind und außerdem wie oben definiert sind. Hydroxyalkyl steht dabei insbesondere für 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl.

[0056] Beispielsweise können folgende "Hydroxyalkyl-substituierte Polyamine" und insbesondere "Hydroxyalkyl-substituierte Diamine" genannt werden: (N-Hydroxyalkyl)-alkylendiamine, N,N-Dihydroxyalkyl-alkylendiamine, wobei die Hydroxyalkylgruppen gleich oder verschieden sind und außerdem wie oben definiert sind. Hydroxyalkyl steht dabei insbesondere für 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; Alkylen steht dabei insbesondere für Ethylen, Propylen oder Butylen.

[0057] Folgende quaternisierbare Stickstoffverbindungen seien insbesondere genannt:

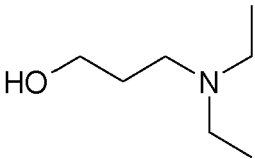
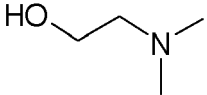
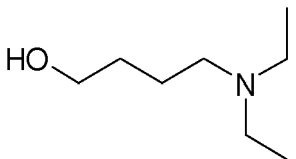
NAME	FORMEL
<i>Alkohole mit primärem und sekundärem Amin</i>	
Ethanolamin	

(fortgesetzt)

NAME	FORMEL
Alkohole mit primärem und sekundärem Amin	
3-Hydroxy-1-propylamin	
Diethanolamin	
Diisopropanolamin	
N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin	
Alkohole mit tertiärem Amin	
Triethanolamin, (2,2',2''-Nitrilotriethanol)	
1-(3-Hydroxypropyl)imidazol	
Tris(hydroxymethyl)amin	
3-Dimethylamino-1-propanol	

(fortgesetzt)

Alkohole mit tertiärem Amin

3-Diethylamino-1-propanol	
2-Dimethylamino-1-ethanol	
4-Diethylamino-1-butanol	

A6) Herstellung erfindungsgemäßer Additive:

a) Herstellung der Polyethersubstituierten quaternisierbaren Zwischenstufen (Ia-1 und Ib-1)

a1) Ausgehend von Aminoalkoholen der Formel II:

[0058] Die Aminoalkohole der allgemeinen Formel II können in prinzipiell bekannter Art und Weise alkoxyliert werden, wobei alkoxylierte Amine der allgemeinen Formel Ia-1 erhalten werden.

[0059] Die Durchführung von Alkoxylierungen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Es ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, dass man durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl des Katalysators, die Molekulargewichtsverteilung der Alkoxylate beeinflussen kann.

[0060] Zur Alkoxylierung werden C₂- C₁₆-Alkylenoxide eingesetzt, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, oder Butylenoxid. Bevorzugt sind jeweils die 1,2-Alkylenoxide.

[0061] Bei der Alkoxylierung kann es sich um eine basenkatalysierte Alkoxylierung handeln. Dazu können die Aminoalkohole (II) in einem Druckreaktor mit Alkalimetallhydroxiden, bevorzugt Kaliumhydroxid oder mit Alkalialkoholaten wie beispielsweise Natriummethylat versetzt werden. Durch verminderten Druck (bspw. <100 mbar) und/oder Erhöhung der Temperatur (30 bis 150°C) kann noch in der Mischung vorhandenes Wasser abgezogen werden. Der Alkohol liegt danach als das entsprechende Alkoholat vor. Anschließend wird mit Inertgas (z.B. Stickstoff) inertisiert und das(die) Alkylenoxid(e) bei Temperaturen von 60 bis 180°C bis zu einem Druck von max. 10 bar schrittweise zugegeben. Am Ende der Reaktion kann der Katalysator durch Zugabe von Säure (z.B. Essigsäure oder Phosphorsäure) neutralisiert und kann bei Bedarf abfiltriert werden. Der basische Katalysator kann aber auch durch Zugabe handelsüblicher Mg-Silikate neutralisiert werden, welche anschließend abfiltriert werden. Optional kann die Alkoxylierung auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Dies kann z.B. Toluol, Xylol, Dimethylformamid oder Ethylencarbonat sein.

[0062] Die Alkoxylierung der Aminoalkohole kann aber auch mittels anderer Methoden vorgenommen werden, beispielsweise durch säurekatalysierte Alkoxylierung. Weiterhin können beispielsweise Doppelhydroxidtone wie in DE 43 25 237 A1 beschrieben eingesetzt werden, oder es können Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) verwendet werden. Geeignete DMC-Katalysatoren sind beispielsweise in der DE 102 43 361 A1, insbesondere den Abschnitten [0029] bis [0041] sowie der darin zitierten Literatur offenbart. Beispielsweise können Katalysatoren vom Zn-Co-Typ eingesetzt werden. Zur Durchführung der Reaktion kann der Aminoalkohol mit dem Katalysator versetzt, die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Es werden üblicherweise nicht mehr als 1000 ppm Katalysator bezüglich der Mischung eingesetzt, und der Katalysator kann aufgrund dieser geringen Menge im Produkt verbleiben. Die Katalysatormenge kann in der Regel geringer sein als 1000 ppm, beispielsweise 250 ppm und weniger.

[0063] Die Alkoxylierung kann alternativ auch durch Reaktion der Verbindungen (IV) und (V) mit cyclischen Carbonaten wie beispielsweise Ethylencarbonat vorgenommen werden.

a2) Ausgehend von Alkanolen der Formel V:

[0064] Wie unter dem vorherigen Abschnitt a1) für Aminoalkohole (II) beschrieben können analog auch Alkanole R_6OH in prinzipiell bekannter Weise zu Polyethern (Ib-1) alkoxyliert werden. Die so erhaltenen Polyether können anschließend durch reduktive Aminierung mit Ammoniak, primären Aminen oder sekundären Aminen (VII) nach üblichen Methoden in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren unter Verwendung hierfür üblicher Hydrier- bzw. Aminierungskatalysatoren wie beispielsweise solchen, die katalytisch aktive Bestandteile auf Basis der Elemente Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Re, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn, Ag, Au, Os, Ir, Cr, Mo" W oder Kombinationen dieser Elemente untereinander enthalten, in üblichen Mengen zu den entsprechenden Polyetheraminen (Ib-2) umgesetzt werden. Die Umsetzung kann ohne Lösungsmittel oder bei hohen Polyetherviskositäten in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise in Gegenwart verzweigter Aliphaten wie beispielsweise Isododekan durchgeführt werden. Die Aminkomponente (VII) wird dabei im Allgemeinen im Überschuss, z.B. im 2- bis 100-fachen Überschuss, vorzugsweise 10- bis 80-fachem Überschuss, eingesetzt. Die Reaktion wird bei Drücken von 10 bis 600 bar durchgeführt über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 Stunden. Nach dem Abkühlen trennt man den Katalysator durch Filtrieren ab, verdampft überschüssige Aminkomponente (VII) und destilliert das Reaktionswasser azeotrop oder unter einem leichten Stickstoffstrom ab.

[0065] Sollte das resultierende Polyetheramin (Ib-2) primäre oder sekundäre Aminfunktionalitäten aufweisen (R_1 und/oder R_2 gleich H), kann dieses nachfolgend in ein Polyetheramin mit tertiärer Aminfunktion überführt werden (R_1 und R_2 ungleich H). Die Alkylierung kann in prinzipiell bekannter Weise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln erfolgen. Geeignet sind prinzipiell alle Alkylierungsmittel wie beispielsweise Alkylhalogenide, Alkylarylhalogenide, Dialkylsulfate, Alkylperoxide ggf. in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Carbonsäureester, wie insbesondere Dialkylcarboxylate; Alkanoate; cyclische nichtaromatische oder aromatische Carbonsäureester; Dialkylcarbonate; und Mischungen davon. Die Umsetzungen zum tertiären Polyetheramin können auch durch reduktive Aminierung durch Umsetzung mit einer Carbonylverbindung wie beispielsweise Formaldehyd in Gegenwart eines Reduktionsmittels stattfinden. Geeignete Reduktionsmittels sind Ameisensäure oder Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten heterogenen oder homogenen Hydrierkatalysators. Die Reaktionen können ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise H_2O , Alkanole wie Methanol oder Ethanol, oder 2-Ethylhexanol, aromatische Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Lösungsmittelgemischen der Solvesso-Serie, oder aliphatische Lösungsmittel, insbesondere Gemische verzweigter aliphatischer Lösungsmittel. Die Reaktionen werden bei Temperaturen von $10^\circ C$ bis $300^\circ C$ bei Drücken von 1 bis 600 bar über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 h durchgeführt. Das Reduktionsmittel wird dabei mindestens stöchiometrisch, vorzugsweise im Überschuss eingesetzt, insbesondere im 2- bis 10-fachen Überschuss.

[0066] Das so gebildete Reaktionsprodukt (Polyetheramin Ib-1 oder Ib-2) kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel entfernt werden. Gewöhnlich ist dies aber nicht zwingend notwendig, so dass das Reaktionsprodukt ohne weitere Aufreinigung in den nächsten Syntheseschritt, der Quaternisierung, überführt werden kann.

b) Quaternisierung

b1) mit Epoxid/Säure

[0067] Zur Durchführung der Quaternisierung versetzt man das Reaktionsprodukt oder Reaktionsgemisch aus obiger Stufe a) mit wenigstens einer Epoxidverbindung obiger Formel (IVa), insbesondere in den erforderlichen stöchiometrischen Mengen, um die gewünschte Quaternisierung zu erreichen. Die Säure wird vorzugsweise ebenfalls in stöchiometrischen Mengen zugesetzt Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 2,0 Äquivalente, oder 0,5 bis 1,25 Äquivalente, an Quaternisierungsmittel einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd äquimolare Anteile des Epoxids eingesetzt, um eine tertiäre Amingruppe zu quaternisieren. Entsprechend höhere Einsatzmengen sind erforderlich, um eine sekundäre oder primäre Amingruppe zu quaternisieren. Geeignete Säuren sind insbesondere Carbonsäuren wie beispielsweise Essigsäure.

[0068] Man arbeitet hierbei typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 15 bis $160^\circ C$, insbesondere von 20 bis $150^\circ C$ oder 40 bis $140^\circ C$. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 10 Minuten bis zu etwa 24 Stunden liegen. Der Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 20 bar, wie z.B. 1 bis 10 bar Druck erfolgen. Der Druck wird dabei in der Regel durch den Dampfdruck des eingesetzten Alkylperoxides bei der jeweiligen Reaktionstemperatur bestimmt. Insbesondere ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig.

[0069] Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Epoxidierung vorgelegt werden, oder es ist noch eine ausreichender Anteil an Lösungsmittel aus Reaktionsschritt a) vorhanden. Typischen Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol. Desweiteren sind Alkanole als Lösungsmittel oder als Co-Lösungsmittel im Gemisch mit den vorgenannten Lösungsmitteln geeignet, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol.

b2) Mit Verbindungen der Formel IV

[0070] Zur Durchführung der Quaternisierung versetzt man das Reaktionsprodukt oder Reaktionsgemisch aus obiger Stufe a) mit wenigstens einem Alkylierungsmittel der Formel (IV), insbesondere in den erforderlichen stöchiometrischen Mengen, um die gewünschte Quaternisierung zu erreichen. Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 5,0 Äquivalente, oder 0,5 bis 2,0 Äquivalente, an Quaternisierungsmittel einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd äquimolare Anteile des Alkylierungsmittels eingesetzt, um eine tertiäre Amingruppe zu quaternisieren. Entsprechend höhere Einsatzmengen sind erforderlich, um eine sekundäre oder primäre Amingruppe zu quaternisieren. Besonders geeignete Quaternisierungsmittel sind Methylsalicylat, Oxalsäuredimethylester, Phthalsäuredimethylester und Dimethylcarbonat.

[0071] Die Umsetzung kann gegebenenfalls durch Zugabe katalytischer oder stöchiometrischer Mengen einer Säure beschleunigt werden. Geeignete Säure sind beispielsweise Protonendonoren, wie aliphatische oder aromatische Carbonsäuren bzw. Fettsäuren. Weiterhin sind Lewis-Säuren, wie beispielsweise Bortrifluorid, ZnCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 oder FeCl_3 , geeignet. Die Säure kann in Mengen von 0,01 bis 50 Gew-% eingesetzt werden, beispielsweise im Bereich 0,1 bis 10 Gew-%.

[0072] Man arbeitet hierbei typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 160°C, insbesondere von 20 bis 150 oder 40 bis 140°C. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 10 Minuten bis zu etwa 24 Stunden liegen. Die Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 20 bar, wie z.B. 0,5 bis 10 bar Druck, erfolgen. Insbesondere kann die Umsetzung bei Normaldruck erfolgen. Insbesondere ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig.

[0073] Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Quaternierung vorgelegt werden, oder es ist noch eine ausreichender Anteil an Lösungsmittel aus Reaktionsschritt a) vorhanden. Typische Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol. Desweiteren sind Alkanole als Lösungsmittel oder als Co-Lösungsmittel im Gemisch mit den vorgenannten Lösungsmitteln geeignet, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol.

c) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

[0074] Das so gebildete Reaktionsendprodukt kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel kann entfernt werden. Gewöhnlich ist dies aber nicht zwingend notwendig, so dass das Reaktionsprodukt ohne weitere Aufreinigung als Additiv, gegebenenfalls nach Abmischung mit weiteren Additivkomponenten (s. unten) einsetzbar ist. Gegebenenfalls kann die eingesetzte Säure durch Filtration, Neutralisation oder Extraktion aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden. Gegebenenfalls kann ein Überschuss an Alkylierungsmittel destillativ oder durch Filtration entfernt werden.

B) Weitere Additivkomponenten

[0075] Der mit dem erfindungsgemäßen quaternisierten Additiv additivierte Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieseldkraftstoff.

[0076] Der Kraftstoff kann weitere übliche Additive zur Wirksamkeitsverbesserung und/oder Verschleißunterdrückung enthalten.

[0077] Im Falle von Dieseldkraftstoffen sind dies in erster Linie übliche Detergens-Additive, Trägeröle, Kaltfließverbesserer, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver), Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0078] Im Falle von Ottokraftstoffen sind dies vor allem Schmierfähigkeitsverbesserer (Friction Modifier), Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

[0079] Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:

B1) Detergens-Additive

[0080] Vorzugsweise handelt es sich bei den üblichen Detergens-Additiven um amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung besitzen, die ausgewählt ist unter:

(Da) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Db) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

(Dc) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Dd) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(De) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(Df) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(Dg) Carbonsäureestergruppen;

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

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

[0081] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergens-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, vorzugsweise von 113 bis 10.000, besonders bevorzugt von 300 bis 5.000, stärker bevorzugt von 300 bis 3.000, noch stärker bevorzugt von 500 bis 2.500 und insbesondere von 700 bis 2.500, vor allem von 800 bis 1.500. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen kommen 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.

[0082] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergens-Additiven seien die folgenden genannt:

[0083] Mono- oder Polyaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit M_n = 300 bis 5000, besonders bevorzugt 500 bis 2500 und insbesondere 700 bis 2500. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, das bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z. B. Ammoniak, Monoamine oder die oben genannten Polyamine, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

[0084] 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.

[0085] 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.

[0086] Nitrogruppen (Db), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A 96/03367 und in der WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α , β -Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobuten) dar.

[0087] 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 insbe-

sondere in der EP-A 476 485 beschrieben sind.

[0088] Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (Dd) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C₂- bis C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20.000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)-butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0089] 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.

[0090] Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆-bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁-bis C₃₀-Alkylcyclo-hexanolen oder C₁-bis C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0091] Carbonsäureesterguppen (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.

[0092] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder insbesondere Imidogruppen (Dh) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M_n = vorzugsweise 300 bis 5000, besonders bevorzugt 300 bis 3000, stärker bevorzugt 500 bis 2500, noch stärker bevorzugt 700 bis 2500 und insbesondere 800 bis 1500, mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg in einer En-Reaktion oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Beim Vorliegen von Imidogruppierungen D(h) wird das weitere Detergens-Additiv im Sinne der vorliegenden Erfindung jedoch nur bis maximal 100 % der Gewichtsmenge an Verbindungen mit Betainstruktur eingesetzt. Derartige Kraftstoffadditive sind allgemein bekannt und beispielsweise in den Dokumenten (1) und (2) beschrieben. Bevorzugt handelt es sich um die Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminen und besonders bevorzugt um die Umsetzungsprodukte von Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminen. Von besonderem Interesse sind hierbei Umsetzungsprodukte mit aliphatischen Polyaminen (Polyalkylenimine) wie insbesondere Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin, welche eine Imidstruktur aufweisen.

[0093] Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (Di) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die Polyisobutenyl-substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M_n = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

[0094] Dem Kraftstoff können ein oder mehrere der genannten Detergens-Additive in solch einer Menge zugegeben werden, dass die Dosierate an diesen Detergens-Additiven vorzugsweise 25 bis 2500 Gew.-ppm, insbesondere 75 bis 1500 Gew.-ppm, vor allem 150 bis 1000 Gew.-ppm, beträgt.

B2) Trägeröle

[0095] 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.

[0096] Beispiele für geeignete synthetische Trägeröle sind Polyolefine (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)ester, Polyalkoxylate, Polyether, aliphatische Polyetheramine, alkylphenolgestartete Polyether, alkylphenolgestartete Polyetheramine und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

[0097] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0098] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C₂-bis C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁- bis C₃₀-Alkyl-cyclohexanolen oder C₁- bis C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C₂- bis C₆-Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0099] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Iso-tridecanols, z. B. Di-(n- oder Isotridecyl)phthalat.

[0100] 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.

[0101] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, vorzugsweise etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 30 C₃- bis C₆-Alkylenoxideinheiten, z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₁₈-Alkylrest steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C₆- bis C₁₈-Alkoholen mit C₃- bis C₆-Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C₆-C₁₈-Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol und deren Konstitutions- und Stellungsisomere. Die Alkohole können sowohl in Form der reinen Isomere als auch in Form technischer Gemische eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Alkohol ist Tridecanol. Beispiele für C₃- bis C₆-Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylenoxid, Butylenoxid, wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders bevorzugt sind hierunter C₃- bis C₄-Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

[0102] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913 beschrieben sind.

[0103] Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

[0104] 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

[0105] Geeignete Kaltfließverbesserer sind im Prinzip alle organischen Verbindungen, welche in der Lage sind, das

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

[0106] Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

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

[0107] 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.

[0108] Geeignete C₂- bis C₄₀-Olefin-Monomere für die Copolymeren der Klasse (K1) sind beispielsweise solche mit 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal (α -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α -Olefine, besonders bevorzugt α -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und vor allem Ethylen.

[0109] Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

[0110] Werden weitere Olefine mit einpolymerisiert, sind dies vorzugsweise höhermolekulare als das oben genannte C₂- bis C₄₀-Olefin-Basismonomere. Setzt man beispielsweise als Olefin-Basismonomer Ethylen oder Propen ein, eignen sich als weitere Olefine insbesondere C₁₀- bis C₄₀- α -Olefine. Weitere Olefine werden in den meisten Fällen nur dann mit einpolymerisiert, wenn auch Monomere mit Carbonsäureester-Funktionen eingesetzt werden.

[0111] Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit C₁- bis C₂₀-Alkanolen, insbesondere C₁- bis C₁₀-Alkanolen, vor allem mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol sowie Strukturisomeren hiervon.

[0112] Geeignete Carbonsäurealkenylester sind beispielsweise C₂- bis C₁₄-Alkenylester, z.B. die Vinyl- und Propenylester, von Carbonsäuren mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der α -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das α -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

[0113] 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"). Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

[0114] 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.

[0115] 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.

[0116] 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 Mono-

mereinheiten in den Copolymeren der Klasse (K1) stammt somit in der Regel aus den C₂- bis C₄₀-Basis-Olefinen.

[0117] 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.

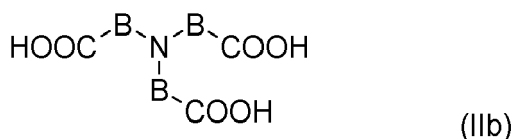
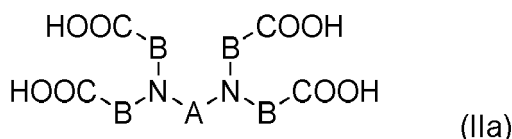
[0118] Typische Kammpolymere der Komponente (K2) sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem α-Olefin oder einem ungesättigten Ester wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung 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.

[0119] 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.

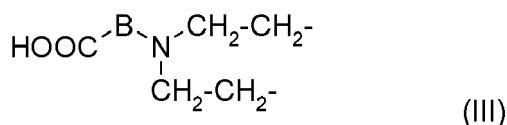
[0120] Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel >NR⁷, worin R⁷ für einen C₈- bis C₄₀-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 C₈- bis C₄₀-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.

[0121] Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C₂- bis C₂₀-Carbonsäuren) mit primären oder sekundären Aminen. Die diesem Umsetzungsprodukt zugrundeliegenden mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C₂- bis C₂₀-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.

[0122] Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C₂- bis C₂₀-Carbonsäuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb



in denen die Variable A eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₆-Alkylengruppe oder r die Gruppierung der Formel I II



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.

[0123] 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.

[0124] 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.

[0125] 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.

[0126] 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.

[0127] Meist sind diese den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (K4) zugrundeliegenden Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel $\text{HN}(\text{R}^8)_2$ auf, in der die beiden Variablen R^8 unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C_{10} - bis C_{30} -Alkylreste, insbesondere C_{14} - bis C_{24} -Alkylreste bedeuten. Diese längerkettigen Alkylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäure bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R^8 gleich.

[0128] 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.

[0129] Typische Beispiele für derartige Komponenten (K4) sind Umsetzungsprodukte der Nitrilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure mit jeweils 0,5 bis 1,5 Mol pro Carboxylgruppe, insbesondere 0,8 bis 1,2 Mol pro Carboxylgruppe, Dioleylamin, Dipalmitinamin, Dikokosfettamin, Distearylamin, Dibehenylamin oder insbesondere Ditalgfettamin. Eine besonders bevorzugte Komponente (K4) ist das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol hydriertem Ditalgfettamin.

[0130] Als weitere typische Beispiele für die Komponente (K4) seien die N,N-Dialkylammoniumsalze von 2-N',N'-Dialkylamidobenzoaten, beispielsweise das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol Ditalgfattamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann, und das Reaktionsprodukt von 1 Mol eines Alkenylspirobislactons mit 2 Mol eines Dialkylamins, beispielsweise Ditalgfattamin und/oder Talgfattamin, wobei die beiden letzteren hydriert oder nicht hydriert sein können, genannt.

[0131] 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.

[0132] 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.

[0133] 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.

[0134] Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieseldieselkraftstoff wird der Kaltfließverbesserer bzw. das Gemisch verschiedener Kaltfließverbesserer in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm, zugegeben.

B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

[0135] Geeignete Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver bzw. Friction Modifier) basieren üblicherweise auf Fettsäuren oder Fettsäureestern. Typische Beispiele sind Tallölfettsäure, wie beispielsweise in der WO 98/004656 beschrieben, und Glycerinmonooleat. Auch die in der US 6 743 266 B2 beschriebenen Reaktionsprodukte aus natürlichen oder synthetischen Ölen, beispielsweise Triglyceriden, und Alkanolaminen sind als solche Schmierfähigkeitsverbesserer geeignet.

B5) Korrosionsinhibitoren

[0136] Geeignete Korrosionsinhibitoren sind z.B. Bernsteinsäureester, vor allem mit Polyolen, Fettsäurederivate, z.B. Ölsäureester, oligomerisierte Fettsäuren, substituierte Ethanolamine und Produkte, die unter dem Handelsnamen RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Deutschland) oder HiTEC 536 (Ethyl Corporation) vertrieben werden.

B6) Demulgatoren

[0137] 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.

B7) Dehazer

[0138] Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolite).

B8) Antischaummittel

[0139] Geeignete Antischaummittel sind z.B. Polyether-modifizierte Polysiloxane, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) und RHODOSIL (Rhone Poulenc).

B9) Cetanzahlverbesserer

[0140] Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

B10) Antioxidantien

[0141] Geeignete Antioxidantien sind z.B. substituierte Phenole, wie 2,6-Di-tert.-butylphenol und 6-Di-tert.-butyl-3-methylphenol sowie Phenylendiamine wie N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin.

B11) Metalldeaktivatoren

[0142] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propandiamin.

B12) Lösungsmittel

[0143] Geeignete sind z.B. unpolare organische Lösungsmittel wie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylole, "white spirit" und Produkte, die unter dem Handelsnamen SHELLSOL (Royal Dutch/Shell

Group) und EXXSOL (ExxonMobil) vertrieben werden, sowie polare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie 2-Ethylhexanol, Decanol und Isotridecanol. Derartige Lösungsmittel gelangen meist zusammen mit den vorgenannten Additiven und Co-Additiven, die sie zur besseren Handhabung lösen oder verdünnen sollen, in den Dieseldieselkraftstoff.

C) Kraftstoffe

[0144] Das erfindungsgemäße Additiv eignet sich in hervorragender Weise als Kraftstoffzusatz und kann im Prinzip in jeglichen Kraftstoffen eingesetzt werden. Es bewirkt eine ganze Reihe von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Kraftstoffen.

[0145] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Kraftstoffe, insbesondere Mitteldestillat-Kraftstoffe, mit einem als Zusatzstoff zur Erzielung von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren, beispielsweise von Dieselmotoren, insbesondere von direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, wirksamen Gehalt an dem erfindungsgemäßen quaternisierten Additiv. Dieser wirksame Gehalt (Dosierate) liegt in der Regel bei 10 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise bei 20 bis 1500 Gew.-ppm, insbesondere bei 25 bis 1000 Gew.-ppm, vor allem bei 30 bis 750 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Kraftstoff.

[0146] Bei Mitteldestillat-Kraftstoffen wie Dieseldieselkraftstoffen 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 0,001 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. Dieseldieselkraftstoffen 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. Dieseldieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0147] Die Qualitäten der Heizöle und Dieseldieselkraftstoffe 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.).

[0148] Das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv kann neben seiner Verwendung in den oben genannten Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, auch in Mischungen aus solchen Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen (Biodiesel) eingesetzt werden. Derartige Mischungen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch von dem Begriff "Mitteldestillat-Kraftstoff" umfasst. Sie sind handelsüblich und enthalten meist die Biobrennstofföle in untergeordneten Mengen, typischerweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mitteldestillat fossilen, pflanzlichem oder tierischen Ursprungs und Biobrennstofföl.

[0149] 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").

[0150] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldieselkraftstoffen 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.

[0151] 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.

[0152] Das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv eignet sich insbesondere als Kraftstoffzusatz in Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere in Dieseldieselkraftstoffen, zur Überwindung der eingangs geschilderten Probleme bei direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem bei solchen mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

[0153] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben:

Experimenteller Teil:**A. Allgemeine Testmethoden****a) Motorentests**

b1) XUD9 Test - Bestimmung der Flow Restriction

[0154] Die Durchführung erfolgt nach den Standardbestimmungen gemäß CEC F-23-1-01.

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

[0155] Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf die Performance von direkteinspritzenden Dieselmotoren wurde der Leistungsverlust (powerloss) in Anlehnung an die offizielle Testmethode CEC F-098-08 bestimmt. Der Leistungsverlust ist ein direktes Maß für Bildung von Ablagerungen in den Injektoren.

[0156] Verwendet wurde ein direkteinspritzender Dieselmotor mit Common-Rail-System gemäß Testmethoden CEC F-098-08. Als Kraftstoff wurde ein handelsüblicher Dieselmotorkraftstoff der Fa. Haltermann (RF-06-03) eingesetzt. Diesem wurden zur künstlichen Anregung der Bildung von Ablagerungen an den Injektoren 1 Gew.-ppm Zink in Form einer Zink-Didodecanoatlösung zugesetzt. Die Ergebnisse veranschaulichen den relativen Leistungsverlust bei 4000 rpm gemessen während eines 12-stündigen Dauerbetriebs. Der Wert "t0" gibt dabei den Leistungsverlust normiert (100%) auf den Wert nach 10 Minuten an; der Wert "t1" gibt den Leistungsverlust normiert auf den Wert nach einer Stunde an. Der gemessene Leistungsverlust bestimmt sich aus dem Verhältnis $-(P1-PO)/PO$.

B. Herstellungs- und Analysenbeispiele:

[0157] Verwendete Reaktanden:

N,N-Dimethylethanolamin	CAS. 108-01-0	Firma BASF
1,2-Propylenoxid	CAS. 75-56-9	Firma BASF
1,2-Butylenoxid	CAS. 106-88-7	Firma BASF
Kalium-tert-butylat	CAS. 865-47-4	Firma Aldrich
Dimethyloxalat	CAS. 553-90-2	Firma Aldrich
Solvent Naphtha Heavy	CAS. 64742-94-5	Firma Exxon Mobil
Styroloxid	CAS. 96-09-3	Firma Aldrich
2-Ethylhexanol	CAS. 104-76-7	Firma BASF
Laurinsäure	CAS. 143-07-7	Firma Aldrich
Isotridecanol N	CAS. 27458-92-0	Firma BASF
Essigsäure, rein	CAS. 64-19-7	Firma Aldrich
Ameisensäure, 85% in H ₂ O	CAS 64-18-6	Firma Kraft
Formalin, 36,5%	CAS 50-00-0	Firma Aldrich

[0158] Polydispersitäten D wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Synthesebeispiel 1: N,N-Dimethylethanolamin*15 PO (A)

[0159] In einem 21 Autoklaven wird N,N-Dimethylethanolamin (76,7 g) mit Kalium-*tert*-butylat (4,1 g) versetzt. Es wird dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. 1,2-Propylenoxid (750 g) wird über einen Zeitraum von 10 h so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 129°C-131°C bleibt. Anschließend wird 6 h bei 130°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 60°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Überschüssiges Propylenoxid wird am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das basische Rohprodukt wird mit Hilfe von handelsüblichen Mg-Silikaten neutralisiert, welche anschließend abfiltriert werden. Man erhält 831 g des Produktes in Form eines orangen Öls (TBN 58,1 mg KOH/g; D 1,16).

Synthesebeispiel 2: N,N-Dimethylethanolamin*25 BuO (B)

[0160] In einem 21 Autoklaven wird N,N-Dimethylethanolamin (47,1 g) mit Kalium-*tert*-butylat (5,0 g) versetzt. Es wird

dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 140°C erhöht. 1,2-Butylenoxid (953 g) wird über einen Zeitraum von 9 h so zudosiert, dass die Temperatur zwischen 138°C-141°C bleibt. Anschließend wird 6 h bei 140°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 60°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Überschüssiges Butylenoxid wird am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das basische Rohprodukt wird mit Hilfe von handelsüblichen Mg-Silikaten neutralisiert, welche anschließend abfiltriert werden. Man erhält 1000 g des Produktes in Form eines gelben Öls (TBN 28,1 mg KOH/g; D 1,12).

Synthesebeispiel 3: N,N-Dimethylethanolamin*15 PO quaterniert mit Dimethyloxalat (I)

[0161] Polyetheramin (A) (250 g) aus Synthesebeispiel 1 wurde mit Dimethyloxalat (59 g) und Laurinsäure (12,5 g) versetzt und das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethyloxalat am Rotationsverdampfer im Vakuum (p = 5 mbar) bei einer Temperatur von 120°C entfernt. Man erhält 290 g des Produktes. ¹H-NMR-Analyse des so erhaltenen quaternierten Polyetheramins zeigt die Quaternierung.

Synthesebeispiel 4: N,N-Dimethylethanolamin*25 BuO quaterniert mit Dimethyloxalat (II)

[0162] Polyetheramin (B) (250 g) aus Synthesebeispiel 2 wird mit Dimethyloxalat (67,3 g) und Laurinsäure (6,2 g) versetzt und das Reaktionsgemisch wird für 4,5 h bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethyloxalat am Rotationsverdampfer im Vakuum (p = 5 mbar) bei einer Temperatur von 120°C entfernt. Man erhält 270 g des Produktes. ¹H-NMR-Analyse des so erhaltenen quaternierten Polyetheramins zeigt die Quaternierung.

Synthesebeispiel 5: N,N-Dimethylethanolamin*25 BuO quaterniert mit Styroloxid/Essigsäure (III)

[0163] Polyetheramin (B) (400 g) aus Synthesebeispiel 2 wird in Solvent Naphtha Heavy (436 g) gelöst, mit Styroloxid (24,0 g) und Essigsäure (12,0 g) versetzt und anschließend 8 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 870 g des Produktes. ¹H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung des quaternierten Polyetheramins in Solvent Naphtha Heavy zeigt die Quaternierung.

Synthesebeispiel 6: N,N-Dimethylethanolamin*15 PO quaterniert mit Propylenoxid/Essigsäure (IV)

[0164] In einem 21 Autoklaven wird Polyetheramin (A) (305 g) aus Synthesebeispiel 1 in 2-Ethylhexanol (341 g) gelöst und mit Essigsäure (18,3 g) versetzt. Es wird dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. 1,2-Propylenoxid (17,7 g) wird zudosiert. Anschließend wird 5 h bei 130°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 40°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Überschüssiges Propylenoxid wird am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Man erhält 675 g des Produktes in Form eines orangen Öls. ¹H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung des quaternierten Polyetheramins in 2-Ethylhexanol zeigt die Quaternierung.

Synthesebeispiel 7: N,N-Dimethylethanolamin*15 PO quaterniert mit Ethylenoxid/Essigsäure (V)

[0165] In einem 21 Autoklaven wird Polyetheramin (A) (518 g) aus Synthesebeispiel 1 in 2-Ethylhexanol (570 g) gelöst und mit konz. Essigsäure (30 g) versetzt. Es wird dreimal mit N₂ gespült, ein Vordruck von ca. 1,3 bar N₂ eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. Ethylenoxid (22 g) wird zudosiert. Anschließend wird 5 h bei 130°C nachgerührt, mit N₂ gespült, auf 40°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Man erhält 1116 g des Produktes in Form eines orangen Öls. ¹H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung des quaternierten Polyetheramins in 2-Ethylhexanol zeigt die Quaternierung.

Synthesebeispiel 8: Isotridecanol N*22 BuO: Polyether (C)

[0166] Die Herstellung des Polyethers aus Isotridecanol N und 1,2-Butylenoxid im Molverhältnis 1:22 erfolgt nach bekannten Verfahren durch DMC-Katalyse, wie z.B. beschrieben in EP1591466A.

Synthesebeispiel 9: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF)*22 BuO aminiert mit NH₃: prim. Polyetheramin (D)

[0167] Die Herstellung des prim. Polyetheramins (D) durch Umsetzung des Polyethers (C) aus Synthesebeispiel 8 mit NH₃ in Gegenwart eines geeigneten Hydrierkatalysators erfolgt nach bekannten Verfahren, wie z.B. beschrieben in DE3826608A. Die Analyse des so erhaltenen Polyetheramins (D) ergibt TBN 32,0 mg KOH/g.

Synthesebeispiel 10: Tert. Polyetheramin (E)

[0168] Das Polyetheramin (D) (400 g) aus Synthesebeispiel 9 wird unter Eisbadkühlung mit Ameisensäure (65,3 g, 85% in H₂O) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf eine Temperatur von 45°C erwärmt und Formaldehyd-Lösung (44,9 g, 36,5% in H₂O) wird bei dieser Temperatur zugetropft, wobei das freiwerdende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgefäß abgeleitet wird. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Salzsäure (37%; 35,4 g) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. H₂O (500 ml) wird zugegeben und die wässrige Phase wird durch Zugabe von 50%-iger Kalilauge auf einen pH-Wert von ca. 10 eingestellt. Anschließend wird das Gemisch mehrmals mit tert.-Butyl-methylether (insgesamt 1200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 403 g des Produktes in Form eines gelben Öls. ¹H-NMR-Analyse des so erhaltenen tert. Polyetheramins zeigt die reduktive Dimethylierung.

Synthesebeispiel 11: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF)*22 BuO aminiert mit NH₃, red. dimethyliert, quaterniert mit Dimethyloxalat (VI)

[0169] Tert. Polyetheramin (E) (172 g) aus Synthesebeispiel 10 wird mit Dimethyloxalat (55,3 g) und Laurinsäure (5,2 g) versetzt und das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethyloxalat am Rotationsverdampfer im Vakuum (p = 5 mbar) bei einer Temperatur von 120°C entfernt. ¹H-NMR-Analyse des so erhaltenen quaternierten Polyetheramins zeigt die Quaternierung.

Synthesebeispiel 12: Isotridecanol (Tridecanol N, BASF)*22 BuO aminiert mit N H₃, dimethyliert, quaterniert Styroloxid/Essigsäure (VII)

[0170] Tert. Polyetheramin (E) (200 g) aus Synthesebeispiel 10 wird in Toluol (222 g) gelöst, mit Styroloxid (14,4 g) und konz. Essigsäure (7,2 g) versetzt und anschließend 7 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. ¹H-NMR-Analyse der so erhaltenen Lösung zeigt die Quaternierung.

C. Anwendungsbeispiele:

[0171] In den folgenden Anwendungsbeispielen werden die Additive entweder als Reinsubstanz (so wie in obigen Herstellungsbeispielen synthetisiert) oder in Form eines Additiv-Paketes eingesetzt.

Anwendungsbeispiel 1: Bestimmung der Additivwirkung auf die Bildung von Ablagerungen in Dieselmotor-Einspritzdüsen**a) XUD9 Tests**

[0172] Verwendeter Kraftstoff: RF-06-03 (Referenzdiesel, Haltermann Products, Hamburg) Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:XUD9 Tests

Bsp.	Bezeichnung	Dosierung gem. Herstellungsbeispiel[mg Wirkstoff/kg]	Flow restriction 0,1 mm Nadelhub [%]
#1	M1, gemäß Herstellungsbeispiel 4	30	20,9
#2	M2, gemäß Herstellungsbeispiel 3	30	44,5

b) DW10 Test

[0173] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse des DW10 Tests

Additiv	Dosis [mg/kg]	Zeit [h]	P0 [KW]	Pend [KW]	Powerloss
Grundwert	0	12	99.3	94.3	5.0%
M1, gemäß Herstellungsbeispiel 6, Keep-Clean	80	12	97.9	97.3	0.61%
Grundwert	0	12	94.2	91.5	2.87%
M2, gemäß Herstellungsbeispiel 3, Clean-up	75	12	91.3	93.1	-1.97%

Anwendungsbeispiel 2: Einlassventilsauberkeit (Saugrohreinspritzender Otto-Motor)

[0174] Methode : MB M102 E (CEC F-05-93)

Kraftstoff : E5 gemäß EN 228

Additiv gemäß Synthesebeispiel 4

[0175] Ergebnisse :

	Einlassventilablagerung nach Testende (mgN)
Grundwert (ohne Additiv)	112
Mit 116 mg/kg Additiv	86

Anwendungsbeispiel 3: Injektorsauberkeit

(Direkteinspritzender Otto-Motor)

[0176] Methode : BASF Hausmethode

Motor: Aufgeladener Vierzylinder mit 1,6 Liter Hubraum

Testdauer : 60 Stunden

Kraftstoff : Testkraftstoff mit 7 Vol.-% sauerstoffhaltigen Komponenten Additive :

A : Additiv gemäß Synthesebeispiel 4

B : Additiv gemäß Synthesebeispiel 3

	FR-Wert* Testbeginn	FR-Wert* Testende	Aussehen Injektor Testende
Grundwert (ohne Additiv)	0,95	1,00	Siehe Fig. 1a
Mit 116 mg/kg Additiv A	0,96	0,94	Siehe Fig. 1b
Mit 116 mg/kg Additiv B	0,96	0,93	Siehe Fig. 1c
* : Der FR-Wert ist ein durch die Motorsteuerung erfasster Parameter, der mit der Dauer des Einspritzvorgangs des Kraftstoffes in den Brennraum korreliert. Je ausgeprägter die Bildung von Ablagerungen in den Injektordüsen, desto länger die Einspritzdauer bzw. höher der FR-Wert. Umgekehrt bleibt der FR-Wert konstant bzw. nimmt tendenziell leicht ab, wenn die Injektordüsen frei von Ablagerungen bleiben.			

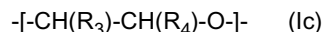
[0177] Auf die Offenbarung der hierin zitierten Druckschriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

Patentansprüche

1. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraft- oder Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens eines quaternisierten Stickstoffverbindungen umfassenden Reaktionsprodukts, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung

- a) eines Polyether-substituierten Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit
 b) einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt.

2. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Polyether-Substituent Monomereinheiten der allgemeinen Formel Ic



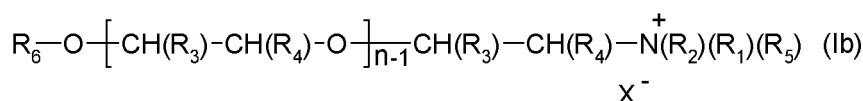
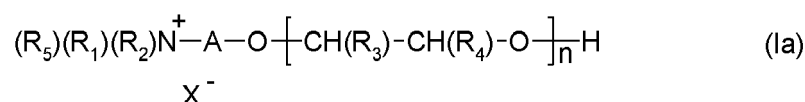
umfasst, worin

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl stehen.

3. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Polyether-substituierte Amin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000 aufweist.

4. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter Alkylenoxiden ggf. in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Carbonsäureestern, wie insbesondere Dialkylcarboxylaten; Alkanoaten; cyclischen nichtaromatischen oder aromatischen Carbonsäureestern; Alkylsulfaten; Alkylhalogeniden; Alkylarylhalogeniden; und Mischungen davon.

5. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraft- oder Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens einer quaternisierten Stickstoffverbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib,



worin

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkenyl, Aminoalkyl oder Aminoalkenyl stehen, oder R_1 und R_2 zusammen für Alkylen, Oxyalkylen oder Aminoalkylen stehen;

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl, Alkylaryl oder Aryl stehen;

R_5 für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, wie insbesondere Alkyl, Hydroxyalkyl, Arylalkyl oder Hydroxyarylalkyl steht;

R_6 für Alkyl, Alkenyl, ggf. ein- oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom, steht; A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 50 steht und

X^- für ein Anion, insbesondere ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion, steht.

6. Kraftstoff- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 5, worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkenyl, oder Amino- C_1 - C_6 -alkyl stehen, oder R_1 und R_2 zusammen eine C_2 - C_6 -Alkylen-, C_2 - C_6 -Oxyalkylen- oder C_2 - C_6 -Aminoalkylen-Rest bilden;

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und für H, C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl stehen;

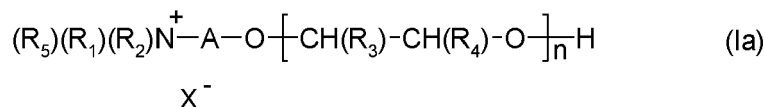
R_5 für einen durch Quaternisierung eingeführten Rest, ausgewählt unter C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Aryl}$ steht;

R_6 für C_1 - C_{20} -Alkyl oder Aryl oder Alkylaryl steht;

A für einen geradkettigen oder verzweigten C_2 - C_6 -Alkylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist; n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30 und

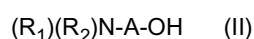
X^- für ein aus der Quaternisierungsreaktion resultierendes Anion steht.

7. Kraftstoffstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen, Ottomotorkraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen und Alkanol-haltigen Ottomotorkraftstoffen.
8. Quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.
9. Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ia,

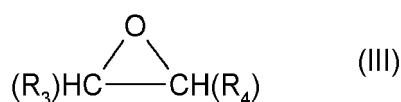


worin R_1 bis R_5 , A, X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
wobei man

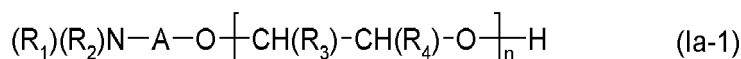
a) ein Aminoalkanol der allgemeinen Formel II



worin
 R_1 , R_2 und A die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



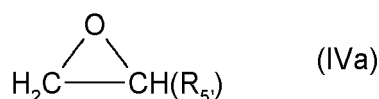
worin
 R_3 und R_4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, alkoxyliert, wobei man ein alkoxyliertes Amin der Formel



erhält, worin R_1 bis R_4 , A und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und
b) die so erhaltene Alkoxyverbindung der Formel Ia-1 quaternisiert, wobei man ein Reaktionsprodukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia erhält, wobei die Quaternisierung beispielsweise mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV erfolgt

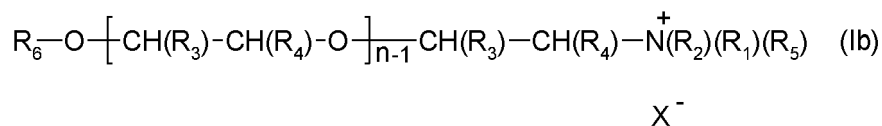


worin
 R_5 für Alkyl oder Aryl steht und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder mit einem Alkylenoxid der Formel



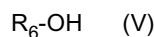
in Kombination mit einer Säure HX quaternisiert, worin X die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei R_5 , für H, Alkyl oder Aryl steht und der Rest R_5 für eine Gruppe $-CH_2CH(OH)R_5$ steht.

10. Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ib,



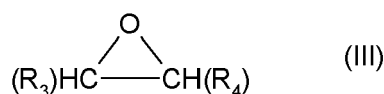
worin R_1 bis R_6 , X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen wobei man

a) einen Alkohol der allgemeinen Formel V



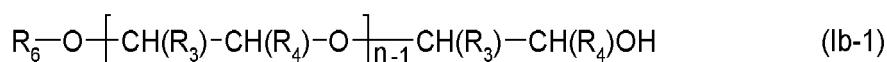
worin

R_6 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



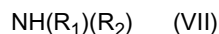
worin

R_3 und R_4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, alkoxyliert, wobei man einen Polyether der Formel Ib-1 ;

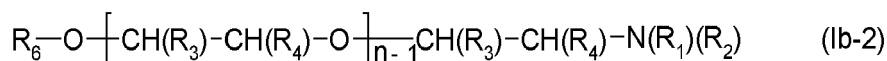


erhält; worin R_3 , R_4 und R_6 , A , X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

b) anschließend den so erhaltenen Polyether der Formel Ib-1 mit einem Amin der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, aminiert, wobei man ein Amin der Formel Ib-2 erhält



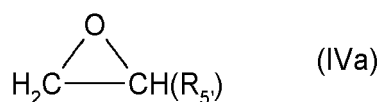
worin R_1 bis R_4 und R_6 , A , X und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, das Amin der Formel (Ib-2) gegebenenfalls alkyliert, falls R_1 und/oder R_2 für H stehen und anschließend

c) das Produkt aus Stufe b) quaternisiert, wobei man ein Reaktionsprodukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ib erhält, wobei die Quaternisierung beispielsweise mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV erfolgt



worin

R_5 für Alkyl oder Aryl steht und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder mit einem Alkylenoxid der Formel



in Kombination mit einer Säure HX quaternisiert, worin X die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei R_5 , für H, Alkyl oder Aryl steht und der Rest R_5 für eine Gruppe $-CH_2CH(OH)R_5$ steht.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei das Quaternisierungsmittel ausgewählt ist unter: Alkylenoxiden, ggf. in Kombination mit einer Säure; Alkylcarbonaten, wie Dialkylcarbonaten; Alkylsulfaten, wie Dialkylsulfaten; Alkylphosphaten, Dialkylphosphaten, Halogeniden, wie Alkyl- oder Arylhalogeniden; aliphatischen und aromatischen Carbonsäureestern, wie Alkanoaten, Dicarbonsäureestern; sowie cyclischen aromatischen oder nichtaromatischen Carbonsäureestern.
12. Quaternisierte Stickstoffverbindung erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 10 oder 11.
13. Verwendung einer quaternisierten Stickstoffverbindung nach Anspruch 8 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 9 bis 11 als Kraftstoffadditiv oder Schmierstoffadditiv.
14. Verwendung nach Anspruch 13 als Dieselmotorkraftstoffadditiv, insbesondere als Kaltfließverbesserer oder als Wachs-Anti-Settling Additiv (WASA).
15. Verwendung nach Anspruch 13 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, insbesondere zur Verringerung bzw. Vermeidung von Ablagerungen in Einspritzdüsen von direkteinspritzenden Ottomotoren.
16. Verwendung nach Anspruch 13 als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen oder als Additiv zur Verringerung und/ oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder zur Verringerung und/ oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzdüsen in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen.
17. Additivkonzentrat, enthaltend in Kombination mit weiteren Diesel- oder Ottokraftstoffadditiven, wenigstens eine quaternisierte Stickstoffverbindung gemäß der Definition in Anspruch 8 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 9 oder 10.

Aussehen Injektor Testende

Fig.1a

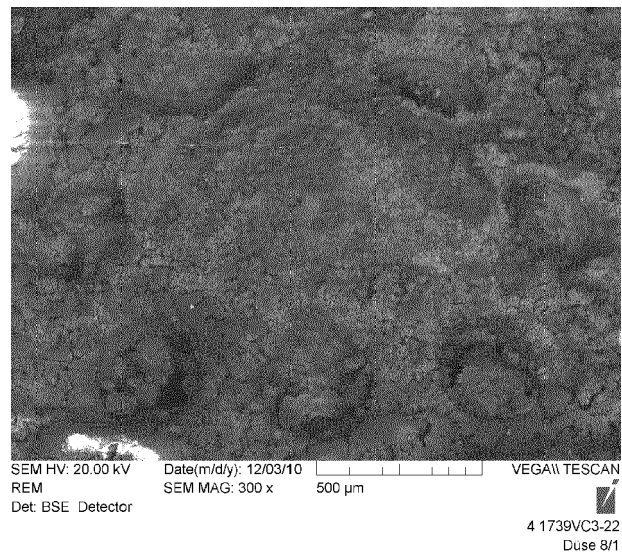


Fig.1b

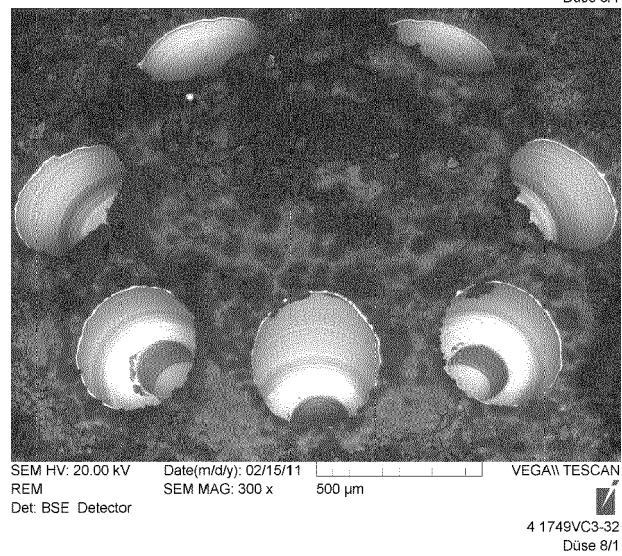
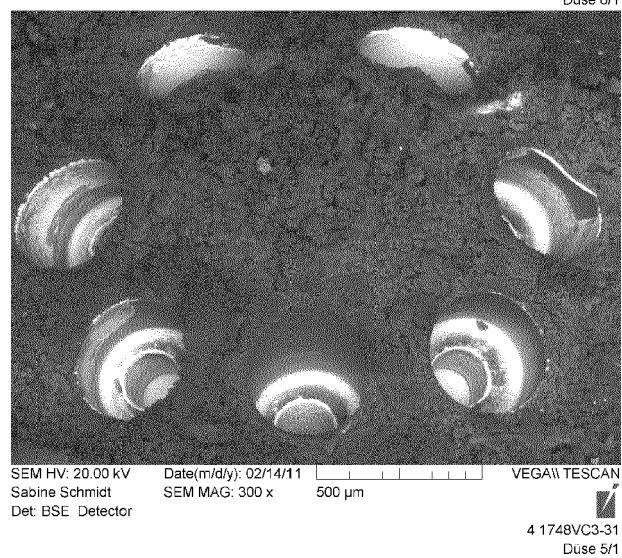


Fig. 1c





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 18 7959

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 3 362 801 A (FARERI ELIZABETH L ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) * Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 34 * * Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 3, Zeile 22 * * Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 30 * * Spalte 7, Zeile 65 - Zeile 67 * -----	1-5,7,8, 12-17	INV. C10L1/22 C10L10/04 C10L10/06 C10M133/08 C10M149/12
X	MOMOHARA ET AL: "Spectrophotometric assay of a wood preservative, N,N-didecyl-N-methyl-poly(oxyethyl)ammonium propionate (DMPAP), in aqueous solution", J WOOD SCI, Bd. 57, 26. Februar 2011 (2011-02-26), Seiten 166-169, XP002666600, * das ganze Dokument *	1-5,8, 12,13,17	
X,D	US 4 581 151 A (CAMPBELL CURTIS B [US]) 8. April 1986 (1986-04-08) * Ansprüche 1, 16 *	1-4,7,8, 13,17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X,D	EP 0 182 669 A1 (ATLANTIC RICHFIELD CO [US]) 28. Mai 1986 (1986-05-28) * Seite 1, Zeile 22 - Zeile 23; Anspruch 1; Beispiele 1-35 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 16 * * Seite 5, letzter Absatz - Seite 8, letzter Absatz *	1-8, 10-13,17	C10L C10M
X	DE 25 45 163 A1 (KEMA NORD AB) 15. April 1976 (1976-04-15) * Seite 12, letzter Absatz - Seite 15, Zeile 2 *	9,11,12	
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. April 2012	Prüfer Klaes, Daphne
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 6
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 18 7959

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	CN 102 108 054 A (ZHEJIANG HUANGMA TECHNOLOGY CO LTD) 29. Juni 2011 (2011-06-29) * Absätze [0024], [0025] *	9,11,12	
X	DE 33 19 509 A1 (HOECHST AG [DE]) 29. November 1984 (1984-11-29) * Anspruch 1 *	8,12	
X	US 2009/293763 A1 (INOUE KATSUHISA [JP] ET AL) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) * Zusammenfassung *	8,12	
X	EP 0 181 140 A2 (ATLANTIC RICHFIELD CO [US]) 14. Mai 1986 (1986-05-14) * Beispiele 1, 4-38 * * Zusammenfassung *	8,10-12	
X	CRETU STELIANA ET AL: "Note about the behavior of some surfactants in the process of stabilization of the MoS ₂ suspension in mineral oil", BULETIN STIINTIFIC : B, UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURE TI = SCIENTIFIC BULLETIN, POLITEHNICA UNIVERSITY OF BUCHAREST. SERIES B, CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE, UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURE TI, PL, Bd. 55, Nr. 1-2, 1. Januar 1993 (1993-01-01), Seiten 141-145, XP009155197, ISSN: 1220-305X * Tabelle 2 *	1-6,8,12,13	
X	JP 2006 290956 A (ADEKA CORP) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) * Absatz [0004] *	1-6,8,12,13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. April 2012	Prüfer Klaes, Daphne
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 6
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 18 7959

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 94/01517 A1 (HENKEL CORP [US]) 20. Januar 1994 (1994-01-20) * Seite 7, Zeile 14 - Zeile 15 *	1-8, 12, 13	
X	DE 102 39 841 A1 (BASF AG [DE]) 11. März 2004 (2004-03-11) * Absatz [0002] - Absatz [0003] * * Absatz [0030] - Absatz [0036] *	1-8, 12-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. April 2012	Prüfer Klaes, Daphne
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

6

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Nummer der Anmeldung

EP 11 18 7959

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPU).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 11 18 7959

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 7, 8, 14, 15, 17(vollständig); 1-6, 13, 16(teilweise)

Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Kraftstoffs eine wirksame Menge wenigstens eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung a) eines Polyether-substituierbaren Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit b) einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt; die entsprechenden quaternisierten Stickstoffverbindungen und Verwendung dieser Verbindung als Kraftstoffadditiv und Additivkonzentrate, die diese Verbindung enthalten

2. Ansprüche: 1-6, 13, 16(alle teilweise)

Schmierstoffzusammensetzung enthaltend in einer Hauptmenge eines üblichen Schmierstoffs eine wirksame Menge wenigstens eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung a) eines Polyether-substituierbaren Amins, enthaltend wenigstens eine tertiäre, quaternisierbare Aminogruppe mit b) einem Quaternisierungsmittel, das die wenigstens eine tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt; und Verwendung dieser Verbindungen als Schmierstoffadditiv

3. Ansprüche: 9(vollständig); 11, 12(teilweise)

Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der Formel (Ia) und danach erhältliche Verbindungen

4. Ansprüche: 10(vollständig); 11, 12(teilweise)

Verfahren zur Herstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen der Formel (Ib) und danach erhältliche Verbindungen

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

EP 11 18 7959

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

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

20-04-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3362801 A	09-01-1968	KEINE	
US 4581151 A	08-04-1986	KEINE	
EP 0182669 A1	28-05-1986	EP 0182669 A1 JP 61137846 A	28-05-1986 25-06-1986
DE 2545163 A1	15-04-1976	DE 2545163 A1 FR 2287443 A1 GB 1527615 A JP 51063104 A SE 388223 B SE 7412650 A	15-04-1976 07-05-1976 04-10-1978 01-06-1976 27-09-1976 09-04-1976
CN 102108054 A	29-06-2011	KEINE	
DE 3319509 A1	29-11-1984	DE 3319509 A1 DK 260584 A EP 0127131 A2 JP 59227842 A	29-11-1984 29-11-1984 05-12-1984 21-12-1984
US 2009293763 A1	03-12-2009	JP 2008260694 A US 2009293763 A1	30-10-2008 03-12-2009
EP 0181140 A2	14-05-1986	EP 0181140 A2 JP 61155356 A	14-05-1986 15-07-1986
JP 2006290956 A	26-10-2006	KEINE	
WO 9401517 A1	20-01-1994	AU 675800 B2 AU 4665493 A BR 9306696 A CA 2135920 A1 CN 1085244 A EP 0649458 A1 JP H07509261 A MD 960241 A WO 9401517 A1 ZA 9304846 A	20-02-1997 31-01-1994 08-12-1998 20-01-1994 13-04-1994 26-04-1995 12-10-1995 30-04-1998 20-01-1994 03-02-1994
DE 10239841 A1	11-03-2004	AU 2003264123 A1 CA 2497123 A1 CN 1678719 A DE 10239841 A1 EP 1537192 A1 KR 20050048619 A	30-04-2004 25-03-2004 05-10-2005 11-03-2004 08-06-2005 24-05-2005

EPO FORM P0461

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

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

EP 11 18 7959

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

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

20-04-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		US 2005268539 A1	08-12-2005
		WO 2004024851 A1	25-03-2004

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006135881 A [0013]
- US 20080113890 A [0014]
- US 6331648 B1 [0015]
- EP 182669 A1 [0016]
- US 4564372 A [0017]
- US 4581151 A [0017]
- US 4600409 A [0017]
- WO 1985000620 A [0017]
- DE 4325237 A1 [0062]
- DE 10243361 A1 [0062]
- WO 9424231 A [0083]
- WO 9703946 A [0084]
- DE 19620262 A [0085]
- WO 9603367 A [0086]
- WO 9603479 A [0086]
- EP 476485 A [0087]
- EP 307815 A [0088]
- WO 8701126 A [0088]
- EP 639632 A [0089]
- EP 310875 A [0090] [0098]
- EP 356725 A [0090] [0098]
- EP 700985 A [0090] [0098]
- US 4877416 A [0090] [0098]
- DE 3838918 A [0091] [0099]
- EP 831141 A [0093]
- DE 3826608 A [0100] [0167]
- DE 4142241 A [0100]
- DE 4309074 A [0100]
- EP 452328 A [0100]
- EP 548617 A [0100]
- DE 10102913 A [0102]
- WO 9929748 A [0113]
- WO 2005054314 A [0115]
- WO 2004035715 A [0118]
- EP 061895 A [0119]
- US 4491455 A [0119]
- WO 9318115 A [0131]
- EP 261957 A [0132]
- WO 0044857 A [0133]
- WO 98004656 A [0135]
- US 6743266 B2 [0135]
- WO 0047698 A [0151]
- EP 1591466 A [0166]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. ROSSENBECK.** Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive. G. Thieme Verlag, 1978, 223 [0009]
- **N. A. PLATÉ ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0118]