

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

2. Februar 2017 (02.02.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/016909 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10M 129/76 (2006.01) C10L 1/24 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01) C10L 10/04 (2006.01)

C10L 1/224 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)

C10L 1/2383 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/067001

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2016 (18.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15178175.4 24. Juli 2015 (24.07.2015) EP

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

(72) Erfinder: MEZGER, Jochen; Im Hafergarten 2, 67308
Lautersheim (DE). HANSCH, Markus; Moenchsgasse 10
A, 67346 Speyer (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: CORROSION INHIBITORS FOR FUELS AND LUBRICANTS

(54) Bezeichnung : KORROSIONSINHIBITOREN FÜR KRAFT- UND SCHMIERSTOFFE

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

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



WO 2017/016909 A1

Korrosionsinhibitoren für Kraft- und Schmierstoffe

Beschreibung

5

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

10

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

15

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

20

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

25

Die Aufgabe wird gelöst durch die anspruchsgemäße Verwendung.

Aus US 3117091 sind Umsetzungsprodukte von C₈ – C₁₅ – alkyl- und alkenylsubstituierten Bernsteinsäurederivaten mit Diolen bekannt und deren Verwendung zur korrosionsverhindernden und –vermindernden Zusatz in Kraftstoffen gegenüber Eisen- und Stahloberflächen. US 3291736 beschreibt die gleichen Verbindungen für Schmierstoffe.

30

EP 235868 beschreibt korrosionsinhibierende Mischungen aus kohlenwasserstoffsubstituierten Bernsteinsäurederivaten, die über Ringstrukturen miteinander verbunden sind und langkettig substituierten Polyaminen. Beispielhaft wird der Diester aus Polyisobuten-substituierter Bernsteinsäure und Pentaerythrit und dessen Wirkung auf Stahl, Aluminium und Messing beschrieben. Dieses Umsetzungsprodukt weist keine freien Carbonsäuregruppen auf. Weiterhin werden Monoester von mehrwertigen Bernsteinsäurederivaten beschrieben.

35

Aus WO 2010/42378 sind mit einem Kohlenwasserstoffrest substituierte Additive mit mindestens zwei Carboxylgruppen bekannt, die eine antikorrosive Wirkung zeigen. Die Carboxylgruppen können dabei als freie Säuregruppen oder als Anhydride vorliegen.

40

Dabei handelt es sich um mit Polyolefinen substituierte Bernsteinsäurederivate, z.B. Polyisobutenbernsteinsäure oder Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid.

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

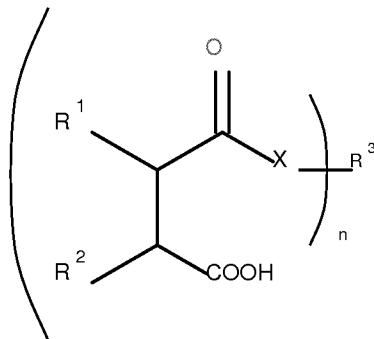
Aus WO 2004/ 026811 sind Bernsteinsäurehalbamide bekannt, die als Korrosionsinhibitoren wirken und eine gute Calciumverträglichkeit zeigen.

Jedoch gibt diese Schrift keinen Hinweis auf die anspruchsgemäßen Verbindungen.

5

A) Korrosionsinhibitoren

Demgemäß ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



10

worin

- R¹ und R², jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₂₀₀-Alkyl oder C₃- bis C₂₀₀-Alkenyl sein können, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste jeweils geradkettig oder verzweigt, mit Heteroatom-haltigen Resten substituiert oder unsubstituiert und optional von Heteroatomen unterbrochen sein können,
- mit der Maßgabe, daß einer der Reste R¹ und R² Wasserstoff ist,
- R³ ein n-bidiger, 3 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisender Alkyl, Cycloalkyl oder Arylrest ist, der jeweils geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert und optional von Heteroatomen unterbrochen sein kann,
- n eine positive ganze Zahl von 3 bis 10,
- X jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder unsubstituierter oder substituierter Stickstoff (NR⁴) sein können und
- R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

25

bedeuten,

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

30

Die Verbindungen der Formel (I) zeigen einen besonderen Vorteil in Kraft- oder Schmierstoffen, besonders in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink

von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.ppm, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.ppm und insbesondere mindestens 0,5 Gew.ppm.

5 Mit besonderem Vorteil werden die Verbindungen der Formel (I) verwendet in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 1 Gew.ppm aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.ppm und ganz besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.ppm.

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

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

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

Ferner ist Zink hervorzuheben

25 Mit besonderem Vorteil sind die Korrosionsinhibitoren der Formel (I) auch in Gegenwart von Calcium noch aktiv und zeigen keine Ausfällungen.

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

In der obigen Formel (I) haben die angegebenen Reste folgende Bedeutung:

35 R¹ und R² können jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₂₀₀-Alkyl oder C₃- bis C₂₀₀-Alkenyl sein, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste jeweils geradkettig oder verzweigt, mit Heteroatom-haltigen Resten substituiert oder unsubstituiert und optional von Heteroatomen unterbrochen sein,
mit der Maßgabe, daß einer der Reste R¹ und R² Wasserstoff ist.

40 Als Heteroatome werden dabei Sauerstoff, Schwefel und substituierter oder unsubstituierter Stickstoff verstanden, bevorzugt Sauerstoff und substituierter oder unsubstituierter Stickstoff und besonders bevorzugt Sauerstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die C₁- bis C₂₀₀-Alkyl- oder C₃- bis C₂₀₀-Alkenylreste nicht durch Heteroatome unterbrochen, sondern es handelt sich um reine Kohlenwasserstoffreste.

- 5 Die Alkenylreste weisen 3 bis 200 Kohlenstoffatome auf, bevorzugt 6 bis 180, besonders bevorzugt 8 bis 150, ganz besonders bevorzugt 12 bis 100 und insbesondere 16 bis 80.

Bevorzugte Alkenylreste sind solche, die durch Oligo- oder Polymerisation von Propen, 1-Buten, 2-Buten und/oder iso-Buten, besonders bevorzugt 1-Buten, 2-Buten und/oder iso-Buten
10 und ganz besonders bevorzugt von iso-Buten erhältlich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Alkenylresten um Dodecenyl-, Hexadecenyl- oder Polyisobutenreste.

- 15 Die Alkylreste weisen 1 bis 200 Kohlenstoffatome auf, bevorzugt 12 bis 180, besonders bevorzugt 14 bis 150, ganz besonders bevorzugt 16 bis 100 und insbesondere 18 bis 80.

Beispiele für die Alkylreste sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl sowie solche, die durch Oligo- oder Polymerisation von Ethen erhältlich sind.
20

Die Alkenylreste sind gegenüber den Alkylresten bevorzugt.

In der Formel (I) stellt R³ einen n-bindigen, 3 bis 30, bevorzugt 3 bis 20, besonders bevorzugt 3
25 bis 12, ganz besonders bevorzugt 3 bis 6 und insbesondere 3 oder 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylen, Cycloalkylen oder Arylenrest dar, der jeweils geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert und optional von Heteroatomen unterbrochen sein kann. Bevorzugt handelt es sich bei R³ um einen Alkylenrest, der optional von Heteroatomen unterbrochen sein kann.

- 30 Bevorzugte Heteroatome sind Sauerstoffatome, in einer Ausführungsform handelt es sich bei R³ um einen n-bindigen Alkylenrest, der eine oder mehrere, bevorzugt eine Ethergruppe aufweist.

Der Rest R³ kann in einer Ausführungsform substituiert sein durch Gruppen -XH, bevorzugt durch Hydroxygruppen.
35

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Resten R³ um solche Reste, die durch gedankliche Abstraktion von n Hydroxygruppen aus einem mindestens n-wertigen, bevorzugt aus einem genau n-wertigen Polyol entstehen.

- 40 n ist darin eine positive ganze Zahl von 3 bis 10, bevorzugt 3 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, ganz besonders bevorzugt 3 oder 4 und insbesondere 3.

Beispiele für derartige Polyole sind Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit oder Isomalt. Die Polyole können auch noch zusätzliche Funktionalitäten tragen wie z.B. Etherfunktionen (-O-), Carboxylfunktionen (-COOH), C₁-C₄-Alkyloxycarbonylfunktionen (Estergruppen), wobei C₁-C₄-Alkyl in dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl bedeutet, Aminofunktionen (-NH₂), Mono- oder Di-C₁-C₄-Alkylaminofunktionen. Beispiele für solche funktionalisierten Polyole sind Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Polyglycerol-3, Polyglycerol-4, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Zuckersäuren wie Gluconsäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure oder Schleimsäure (Galactarsäure), Diethanolamin, Triethanolamin oder N-Methyl-Diethanolamin.

Bevorzugte Polyole sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Polyglycerol-3 und Polyglycerol-4, wobei es sich bei letzteren formal um Polyether von Glycerin der Formel HO-(-CH₂-CHOH-CH₂-O)_x-H handelt, worin x überwiegend 3 bzw. 4 bedeuten.

X können jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder unsubstituierter oder substituierter Stickstoff (NR⁴) sein, bevorzugt Sauerstoff (O) oder unsubstituierter oder substituierter Stickstoff (NR⁴) und besonders bevorzugt Sauerstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist X Sauerstoff.

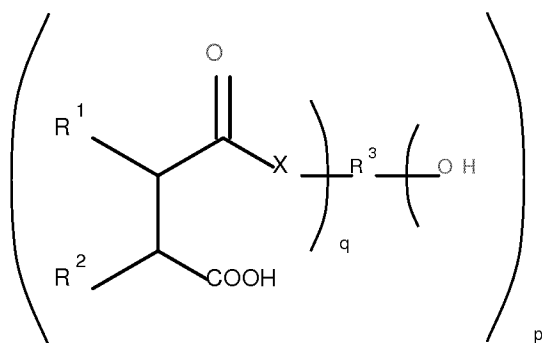
Der Rest R⁴ in Formel (I) ist Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl und besonders bevorzugt Wasserstoff.

C₁-C₄-Alkyl bedeutet dabei Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl.

Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I) erhältlich durch Umsetzung eines Bernsteinsäurederivats mit einem mindestens n-wertigen, bevorzugt genau n-wertigen Polyol, Aminoalkohol oder Polyamin, bevorzugt einem genau n-wertigen Polyol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroxygruppen des Polyols dabei im Mittel zu mindestens 50%, bevorzugt zu mindestens 66%, besonders bevorzugt zu mindestens 75% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 85% umgesetzt. Ein Vollumsatz der Hydroxygruppen ist dabei nicht erforderlich.

In diesem Fall enthält das erhaltene Reaktionsgemisch neben Verbindungen der obigen Formel (I) auch solche der Formel (II)



worin

p und q unabhängig voneinander positive rationale Zahlen sind, die im statistischen Mittel auch

5 nicht ganzzahlig sein können,

mit der Maßgabe, daß $p + q = n$ gilt,

R^1 , R^2 , R^3 und n die obigen Bedeutungen haben

und

$q/n \geq 0,5$, bevorzugt $\geq 0,66$, besonders bevorzugt $\geq 0,75$, ganz besonders bevorzugt $\geq 0,85$ und

10 insbesondere $\geq 0,9$.

Der Anteil von Verbindungen der Formel (I) im Reaktionsgemisch beträgt mindestens 50

Gew%, bevorzugt mindestens 60, besonders bevorzugt mindestens 70 und ganz besonders be-

vorzugt mindestens 80 Gew%.

15

Der Anteil von Verbindungen der Formel (II) im Reaktionsgemisch kann bis zu 50, bevorzugt bis zu 40, besonders bevorzugt bis zu 30, ganz besonders bevorzugt bis zu 20 und insbesondere bis zu 15 Gew% betragen.

20 Der Anteil von Verbindungen der Formel (I) und der Formel (II) in Summe im Reaktionsgemisch beträgt mindestens 80, bevorzugt mindestens 85, besonders bevorzugt mindestens 90, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 und insbesondere mindestens 97 Gew%.

In untergeordneten Mengen kann das Reaktionsgemisch oligomere und polymere Polyester so-

25 wie cyclische Ester enthalten.

Der Bildung derartiger Nebenprodukte kann man einerseits bevorzugt dadurch entgegenwirken, daß man in der Herstellung die Stöchiometrie von Bernsteinsäurederivat : n-wertigem Polyol im Bereich von $0,5 \times n : 1$ bis $n : 1$ wählt, bevorzugt von $0,66 \times n : 1$ bis $n : 1$, besonders bevorzugt

30 von $0,75 \times n : 1$ bis $0,99 \times n : 1$, ganz besonders bevorzugt von $0,8 \times n : 1$ bis $0,98 \times n : 1$, insbesondere von $0,85 \times n : 1$ bis $0,97 \times n : 1$ und speziell von $0,9 \times n : 1$ bis $0,95 \times n : 1$.

Andererseits wird die Reaktion bevorzugt so geführt, daß nicht mehr als die Hälfte der Carboxylgruppen des eingesetzten Bernsteinsäurederivats umgesetzt werden, bevorzugt bis zu 49

35 mol%, besonders bevorzugt bis zu 48 mol% und ganz besonders bevorzugt bis zu 47 mol%.

Bei dem Bernsteinsäurederivat handelt es sich bevorzugt um Dodecenylnbernsteinsäure, Hexadecenylnbernsteinsäure, Eicosenylnbernsteinsäure oder um Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäurederivate, wobei der Polyisobutenrest ein mittleres Molgewicht von 300 bis 2000, bevorzugt 400 bis 1500 und besonders bevorzugt 500 bis 1200 g/mol aufweisen kann.

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

Unter den Buntmetallen sind dabei Kupfer und dessen Legierungen bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird die Korrosion von Stahloberflächen inhibiert.

Die Verbindungen der Formel (I) werden Kraftstoffen mit dem oben spezifizierten Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink in der Regel in Mengen von 1 bis 60, bevorzugt 10 bis 40 Gew. ppm zugesetzt.

B) Weitere Additive

Häufig werden die Verbindungen der Formel (I) in Form von Kraftstoffadditivgemischen eingesetzt, zusammen mit üblichen Additiven:

Im Falle von Dieselmotorkraftstoffen sind dies in erster Linie übliche Detergenz-Additive, Trägeröle, Kaltfließverbesserer, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver), anderen Korrosionsinhibitoren als solchen der Formel (I), Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

Im Falle von Ottomotorkraftstoffen sind dies vor allem Schmierfähigkeitsverbesserer (Friction Modifier), anderen Korrosionsinhibitoren als solchen der Formel (I), Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

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

B1) Detergenz-Additive

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

- (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.
- Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergenz-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, vorzugsweise von 113 bis 10.000, besonders bevorzugt von 300 bis 5.000, stärker bevorzugt von 300 bis 3.000, noch stärker bevorzugt von 500 bis 2.500 und insbesondere von 700 bis 2.500, vor allem von 800 bis 1500. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren insbesondere Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von vorzugsweise jeweils 300 bis 5.000, besonders bevorzugt 300 bis 3.000, stärker bevorzugt 500 bis 2.500 noch stärker bevorzugt 700 bis 2.500 und insbesondere 800 bis 1.500 in Betracht.
- Als Beispiele für obige Gruppen von Detergenz-Additiven seien die folgenden genannt:
- Mono- oder Polyaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000, besonders bevorzugt 500 bis 2500 und insbesondere 700 bis 2500. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, das bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann,

durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethyl-aminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z. B. Ammoniak, Monoamine oder die oben genannten Polyamine, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

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

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

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.

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

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (Dd) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C_2 - bis C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20.000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den 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.

- 5 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.
- 10 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
- 15 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 Umsetzungspro-
- 20 dukte mit Ammoniak.

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

- 30 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
- 35 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
- 40 beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäu-

rederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Derartige Kraftstoffadditive sind allgemein bekannt und beispielsweise in den Dokumenten (1) und (2) beschrieben. Bevorzugt handelt es sich um die Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminen und besonders bevorzugt um die Umsetzungsprodukte von Polyisobutenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminen. Von besonderem Interesse sind hierbei Umsetzungsprodukte mit aliphatischen Polyaminen (Polyalkylenimine) wie insbesondere Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin, welche eine Imidstruktur aufweisen.

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

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

B2) Trägeröle

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

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

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

- Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁- bis C₃₀-Alkyl-cyclohexanolen oder C₁- bis C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Amino-gruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C₂- bis C₆-Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.
- 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, Isononanol, Isodecanols und des Iso-tridecanols, z. B. Di-(n- oder Isotridecyl)phthalat.
- Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise in der DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 und der EP-A 548 617 beschrieben.
- Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, vorzugsweise etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 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-Ethyl-hexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol und deren Konstitutions- und Stellungsisomere. Die Alkohole können sowohl in Form der reinen Isomere als auch in Form technischer Gemische eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Alkohol ist Tridecanol. Beispiele für C₃- bis C₆-Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylen-oxid, Butylenoxid, wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders be-

vorzuzug 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.

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

Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen al-koholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

10

Das Trägeröl bzw. das Gemisch verschiedener Trägeröle wird dem Kraftstoff in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 100 Gew.-ppm zugesetzt.

- 15 B3) Kaltfließverbesserer

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

Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

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

Es können sowohl Mischungen verschiedener Vertreter aus einer der jeweiligen Klassen (K1) bis (K6) als auch Mischungen von Vertretern aus verschiedenen Klassen (K1) bis (K6) eingesetzt
40 werden.

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.

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

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.

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.

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.

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.

Als Copolymere der Klasse (K1) sind auch solche geeignet, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Carbonsäurealkenylester einpolymerisiert enthalten, wobei diese sich in der Alke-

nylfunktion 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.

- 5 Auch Terpolymere aus einem C₂- bis C₄₀- α -Olefin, einem C₁- bis C₂₀-Alkylester einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und einem C₂- bis C₁₄-Alkenylester einer gesättigten Monocarbonsäure mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen sind als Copolymere der Klasse (K1) geeignet. Derartige Terpolymere sind in der WO 2005/054314 beschrieben. Ein typisches derartiges Terpolymer ist aus Ethylen, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Vinylacetat aufgebaut.

Das wenigstens eine oder die weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren sind in den Copolymeren der Klasse (K1) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 45 Gew.-% und vor allem von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert. Der gewichtsmäßige Hauptanteil der Monomereinheiten in den Copolymeren der Klasse (K1) stammt somit in der Regel aus den C₂- bis C₄₀-Basis-Olefinen.

Die Copolymere der Klasse (K1) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10.000 und insbesondere von 1000 bis 8000 auf.

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

Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Poly-oxyalkylenester, Polyoxyalkylenether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylen-
gruppe 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.

5

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

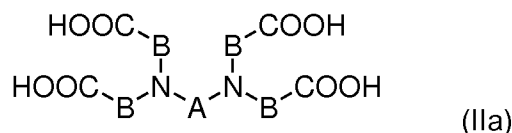
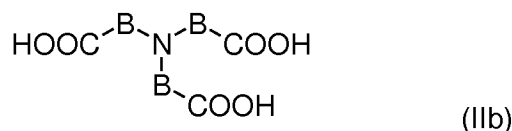
25

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

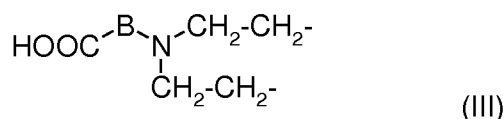
35

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

40



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



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

- 15 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.

- 20 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.

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

- 30 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.

- 35 Meist sind diese den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (K4) zugrundeliegenden Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel HN(R⁸)₂ auf, in der die beiden Variablen R⁸ unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C₁₀- bis C₃₀-Alkylreste,

insbesondere C₁₄- bis C₂₄-Alkylreste bedeuten. Diese längerkettigen Alkylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäuren bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R⁸ gleich.

5

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.

10

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

15

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

25

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.

30

Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K5) geeignete Sulfocarbonsäuren, Sulfonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise die öllöslichen Carbonsäureamide und Carbonsäureester von ortho-Sulfobenzoessäure, in denen die Sulfonsäurefunktion als Sulfonat mit alkylsubstituierten Ammoniumkationen vorliegt, wie sie in der EP-A 261 957 beschrieben werden.

35

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

40

neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

- 5 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.

10 B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

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

B5) Andere Korrosionsinhibitoren als solche der Formel (I)

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

25 B6) Demulgatoren

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

B7) Dehazer

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

40 B8) Antischaummittel

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

5 B9) Cetanzahlverbesserer

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

10 B10) Antioxidantien

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

15 B11) Metalldeaktivatoren

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

20 B12) Lösungsmittel

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

30 **C) Kraftstoffe**

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

35 Bei Mitteldestillat-Kraftstoffen wie Dieselkraftstoffen oder Heizölen handelt es sich vorzugsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch so genannte "Ultra Low Sulfur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen mineralischen Mitteldestillat-

40

Kraftstoffen bzw. Dieselmotorkraftstoffen 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. Dieselmotorkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

Die Qualitäten der Heizöle und Dieselmotorkraftstoffe 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.).

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

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

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselmotorkraftstoffen um solche mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel.

Als Ottokraftstoffe kommen alle handelsüblichen Ottokraftstoffzusammensetzungen in Betracht. Als typischer Vertreter soll hier der marktübliche Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 genannt werden. Weiterhin sind auch Ottokraftstoffzusammensetzungen der Spezifikation gemäß WO 00/47698 mögliche Einsatzgebiete für die vorliegende Erfindung.

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

Beispiele

Synthesebeispiele

5 Verwendete Reagenzien:

Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (CAS 26544-38-7) mit einer Verseifungszahl von 332,6 mg KOH/g der Firma Aldrich.

Solvent Naphtha naphthalene depleted (ND): Solvesso 150 ND der Fa. Exxon Mobil.

Polyglycerin-3 (CAS 25618-55-7) mit einer OH-Zahl von 1173 mg KOH/g der Firma Solvay.

10 Trimethylolpropan der Fa. BASF.

Di(trimethylolpropan) (CAS 23235-61-2) der Fa. Aldrich.

Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (PIBSA): Hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten mit einem mittleren Molgewicht M_N von ca. 1000 in bekannter Weise. Für die folgenden erfindungsgemäßen Herstellungsbeispiele wurden 2 unterschiedliche Qualitäten eingesetzt:

15 "PIBSA 1" mit einer Verseifungszahl von 87 mg KOH/g und einem Bismaleinierungsgrad von 11,6%. "PIBSA 2" mit einer Verseifungszahl von 112,5 mg KOH/g und einem Bismaleinierungsgrad von 31,8%.

Synthesebeispiel 1:

20

In einem 1 l Doppelmantelreaktor wurde zu einer Lösung von Polyglycerin-3 (170 g) in Solvent Naphtha ND (385,8 g) bei 80°C Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (215,8 g) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei Temperaturen zwischen 80°C und 130°C gerührt, wobei die Temperatur sukzessive nach jeweils 1 h um 10°C erhöht wurde. Der Reaktionsverlauf wurde
25 mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt (Verschwinden der C=O-Schwingung des Anhydrides bei 1779 cm⁻¹, Entstehung einer Säure- bzw. Esterschwingung bei 1710 cm⁻¹ bzw. 1739 cm⁻¹). Das Produkt wurde als 50%ige Lösung in Solvent Naphtha ND erhalten.

Synthesebeispiel 2:

30

In einem 1 l Doppelmantelreaktor wurde zu einer Lösung von Trimethylolpropan (55 g) in Solvent Naphtha ND (428,3 g) bei 80°C Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (373,3 g) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei Temperaturen zwischen 80°C und 130°C gerührt, wobei die Temperatur sukzessive nach jeweils 1 h um 10°C erhöht wurde. Der Reaktionsverlauf wurde
35 mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. (Verschwinden der C=O-Schwingung des Anhydrides bei 1779 cm⁻¹, Entstehung einer Säure- bzw. Esterschwingung bei 1709 cm⁻¹ bzw. 1739 cm⁻¹). Das Produkt wurde als 50%ige Lösung in Solvent Naphtha ND erhalten.

Synthesebeispiel 3:

In einem 1 l Doppelmantelreaktor wurde zu einer Lösung von Di(trimethylolpropan) (80 g) in Solvent Naphtha ND (457,3 g) bei 80°C Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (377,3 g) zuge-
5 tropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei 130°C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. (Verschwinden der C=O-Schwingung des Anhydrides bei 1779 cm⁻¹, Entstehung einer Säure- bzw. Esterschwingung bei 1708 cm⁻¹ bzw. 1738 cm⁻¹). Das Produkt wurde als 50%ige Lösung in Solvent Naphtha ND erhalten.

10

Synthesebeispiel 4:

In einem 1 l Doppelmantelreaktor wurde zu einer Lösung von Trimethylolpropan (9,3 g) in Solvent Naphtha ND (47 g) bei 80°C eine Lösung von PIBSA 1 (243,7 g) in Solvent Naphtha ND (206 g)
15 zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 7 h bei 80 °C und anschließend für 7 h bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. (Verschwinden der C=O-Schwingung des Anhydrides bei 1779 cm⁻¹, Entstehung einer Säure- bzw. Esterschwingung bei 1714 cm⁻¹ bzw. 1738 cm⁻¹). Das Produkt wurde als 50%ige Lösung in Solvent Naphtha ND erhalten.

20

Synthesebeispiel 5:

In einem 1 l Doppelmantelreaktor wurde zu einer Lösung von Trimethylolpropan (9,3 g) in Solvent Naphtha ND (47,8 g) bei 80°C eine Lösung von PIBSA 2 (188,5 g) in Solvent Naphtha ND (150
25 g) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 7 h bei 80 °C und anschließend für 7 h bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. (Verschwinden der C=O-Schwingung des Anhydrides bei 1779 cm⁻¹, Entstehung einer Säure- bzw. Esterschwingung bei 1714 cm⁻¹ bzw. 1738 cm⁻¹). Das Produkt wurde als 50%ige Lösung in Solvent Naphtha ND erhalten.

30

Anwendungsbeispiele

Als Kraftstoff wurde handelsüblicher Ottokraftstoff E0 CEC RF-12-09 der Firma Haltermann eingesetzt und mit einem Additivpaket aus Polyisobutenamin, Trägeröl, Dehazer und Lösungsmittel additiviert. Zur Formulierung wurden die in der Tabelle 2 angegebenen Korrosionsinhibitoren zugesetzt und einem Korrosionstest nach ASTM D 665 B unterworfen.

	Korrosionsinhibitor	Dosierung Additivpaket [mg/kg]	Bewertung nach NACE
Grundwert- Haltermann E0 (ohne Additivpaket)	-	-	D
Formulierung 1	-	490	D
Formulierung 2	Synthesebeispiel 1	500	B+
Formulierung 3	Synthesebeispiel 2	500	C
Formulierung 4	Synthesebeispiel 3	500	B
Formulierung 5	Synthesebeispiel 2	510	A

Die Bewertung erfolgte folgendermaßen:

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

Tabelle 2

Angaben in mg/kg	Polyisobutenamin	Trägeröl	Lösungsmittel/ Dehazer	Korrosionsschutz
Formulierung 1	248	195	47	-
Formulierung 2	248	195	47	10 Synthesebeispiel 1
Formulierung 3	248	195	47	10 Synthesebeispiel 2
Formulierung 4	248	195	47	10 Synthesebeispiel 3
Formulierung 5	248	195	47	20 Synthesebeispiel 2

Calciumverträglichkeitstest:

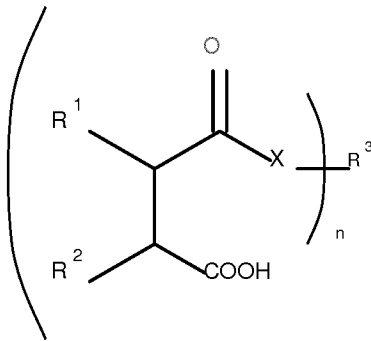
- 5 100 ml Motorenöl (Shell Helix®, Figur 1 und 2, jeweils Becherglas ganz links, mit einem Ca-Gehalt von 1500 ppm, Mg-Gehalt 1100 ppm und Zn-Gehalt 1300 ppm) wurden im Becherglas auf 70°C erhitzt und anschließend 1 ml Korrosionsinhibitor zugesetzt. Sollte die Lösung noch klar sein, gibt man weitere 1 ml Inhibitor zu. Wenn sich die Lösung trübt, gilt der Test als nicht bestanden (z.B. Figur 2, rechtes Becherglas).
- 10 Figur 1 zeigt von links nach rechts Shell Helix® (ohne Zusatz) bzw. versetzt mit jeweils 2 ml Korrosionsinhibitor aus Synthesebeispiel 1, Synthesebeispiel 2 und Synthesebeispiel 3. Der Inhalt der Bechergläser bleibt klar.

- Aus Figur 2, rechtes Becherglas, sieht man, daß die als Vergleich eingesetzte Dimerfettsäure (1 ml, dimere Ölsäure; CAS: 61788-89-4) eine starke Trübung zeigt und demzufolge keine Verträglichkeit mit den angegebenen Metallionen zeigt. Demgegenüber zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen bei guter Korrosionsinhibierung zusätzlich eine gute Verträglichkeit gegenüber Metallionen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I)

5



worin

- 10 R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{200} -Alkyl oder C_3 - bis C_{200} -Alkenyl sein können, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste jeweils geradkettig oder verzweigt, mit Heteroatom-haltigen Resten substituiert oder unsubstituiert und optional von Heteroatomen unterbrochen sein können,
- 15 mit der Maßgabe, daß einer der Reste R^1 und R^2 Wasserstoff ist,
- R^3 ein n-bindiger, 3 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisender Alkyl, Cycloalkyl oder Arylrest ist, der jeweils geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert und optional von Heteroatomen unterbrochen sein kann,
- n eine positive ganze Zahl von 3 bis 10,
- 20 X jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder unsubstituierter oder substituiertes Stickstoff (NR^4) sein können und
- R^4 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl

bedeuten,

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

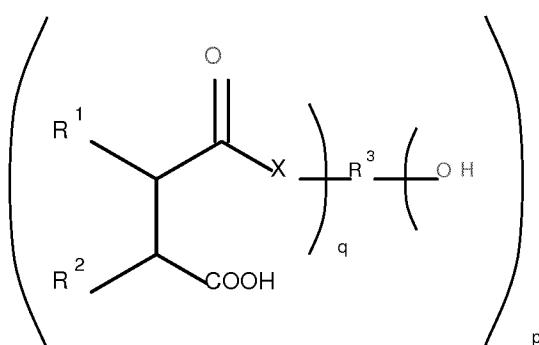
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali- und/oder
- 30 Erdalkalimetalle und/oder Zink ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Zink, Magnesium und Calcium.

3. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Alkenylresten in R^1 und R^2 um solche handelt, die durch Oligo- oder Polymerisation von Propen, 1-Buten, 2-Buten und/oder iso-Buten erhältlich sind.

4. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Resten R^3 um solche Reste handelt, die durch gedankliche Abstraktion von n Hydroxygruppen aus einem mindestens n -wertigen Polyol entstehen.

5. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Sauerstoff bedeutet.

6. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) im Gemisch mit solchen der Formel (II) vorliegen



worin

p und q unabhängig voneinander positive rationale Zahlen sind, die im statistischen Mittel auch nicht ganzzahlig sein können,

mit der Maßgabe, daß $p + q = n$ gilt,

R^1 , R^2 , R^3 und n die Bedeutungen aus den vorstehenden Ansprüchen haben

und

$q/n \geq 0,5$ ist.

7. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) erhältlich sind durch Umsetzung eines Bernsteinsäurederivats mit einem Polyol.

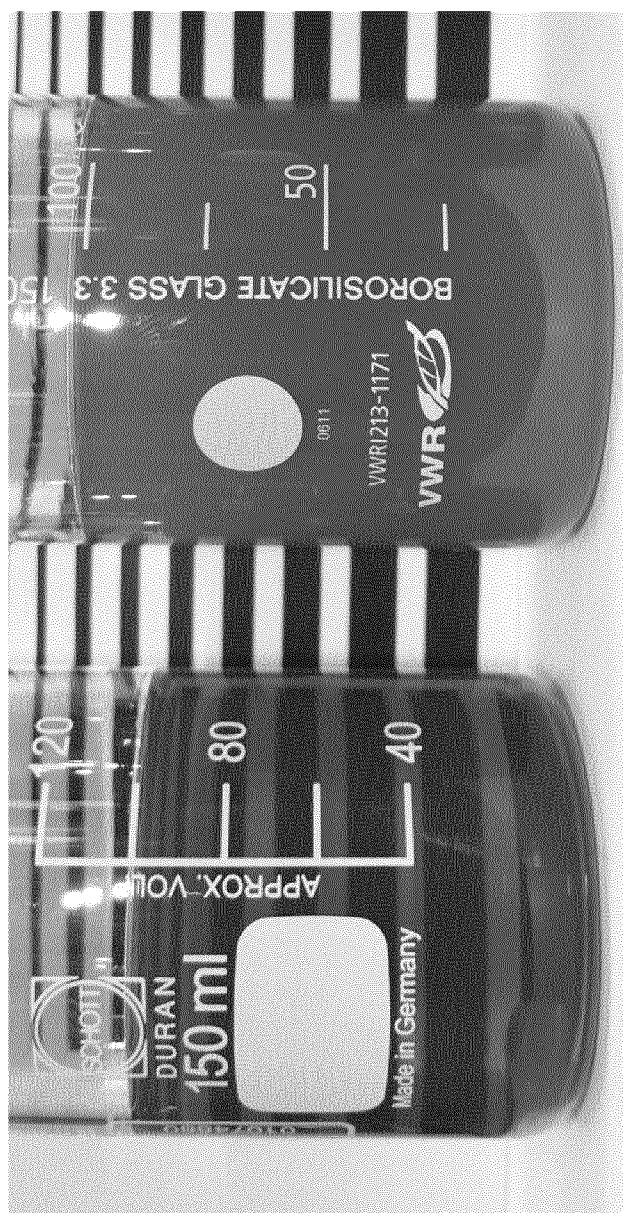
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bernsteinsäurederivat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dodecenylbernsteinsäure, Hexadecenylbernsteinsäure, Eicosenylbernsteinsäure und Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäurederivaten, wobei der Polyisobutenrest ein mittleres Molgewicht von 300 bis 2000 aufweist.

9. Verwendung gemäß Anspruch 4, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Diol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Iso-
5 malt, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Polyglycerol-3, Polyglycerol-4, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylollessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Glucosäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure, Galactarsäure, Diethanolamin, Triethanolamin und N-Methyl-Diethanolamin.
- 10 10. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Inhibierung der Korrosion von Eisen-, Stahl- und/oder Buntmetalloberflächen.
11. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kraftstoff um einen Diesel- oder Ottokraftstoff handelt.

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/067001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10M129/76 C10L1/19 C10L1/224 C10L1/2383 C10L1/24 C10L10/04 ADD. C10N30/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10M C10L C10N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 117 091 A (STAKER DONALD D) 7 January 1964 (1964-01-07) cited in the application the whole document -----	1-11
X	WO 02/094889 A2 (BASF AG [DE]; HUEFFER STEPHAN [DE]; SCHWAB PETER [DE]; SCHUERMAN GREG) 28 November 2002 (2002-11-28) claims 1,11; example C; tables 1,4 -----	1-11
A	WO 2004/026811 A2 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; CAMENZIND HUGO [CH]; HAENGGI PETER [CH]) 1 April 2004 (2004-04-01) cited in the application page 1, lines 17-18; claim 1 ----- -/-	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 August 2016		Date of mailing of the international search report 16/08/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Greß, Tobias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067001

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/184617 A1 (BOITOUT NATHALIE [FR] ET AL) 7 August 2008 (2008-08-07) claim 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3117091	A	07-01-1964	NONE
WO 02094889	A2	28-11-2002	AU 2002338977 A1 03-12-2002 CA 2448033 A1 28-11-2002 CN 1511167 A 07-07-2004 DE 10125158 A1 05-12-2002 EP 1404726 A2 07-04-2004 JP 2004531614 A 14-10-2004 US 2004154216 A1 12-08-2004 WO 02094889 A2 28-11-2002
WO 2004026811	A2	01-04-2004	AU 2003273857 A1 08-04-2004 BR 0314307 A 05-07-2005 CA 2496696 A1 01-04-2004 CN 1681772 A 12-10-2005 EP 1539677 A2 15-06-2005 JP 4538795 B2 08-09-2010 JP 2005539120 A 22-12-2005 KR 20050046781 A 18-05-2005 MX PA05002726 A 23-05-2005 MY 146609 A 14-09-2012 TW I330627 B 21-09-2010 US 2005267003 A1 01-12-2005 US 2009221458 A1 03-09-2009 WO 2004026811 A2 01-04-2004
US 2008184617	A1	07-08-2008	CN 101213276 A 02-07-2008 EP 1910503 A1 16-04-2008 ES 2433133 T3 09-12-2013 FR 2888248 A1 12-01-2007 JP 5727554 B2 03-06-2015 JP 2009500465 A 08-01-2009 JP 2013224450 A 31-10-2013 KR 20080026647 A 25-03-2008 US 2008184617 A1 07-08-2008 WO 2007006901 A1 18-01-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C10M129/76 C10L1/19 C10L1/224 C10L1/2383 C10L1/24 C10L10/04 ADD. C10N30/12 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C10M C10L C10N Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 117 091 A (STAKER DONALD D) 7. Januar 1964 (1964-01-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11
X	WO 02/094889 A2 (BASF AG [DE]; HUEFFER STEPHAN [DE]; SCHWAB PETER [DE]; SCHUERMANN GREG) 28. November 2002 (2002-11-28) Ansprüche 1,11; Beispiel C; Tabellen 1,4 -----	1-11
A	WO 2004/026811 A2 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; CAMENZIND HUGO [CH]; HAENGGI PETER [CH]) 1. April 2004 (2004-04-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 17-18; Anspruch 1 ----- -/-	1-11
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. August 2016		16/08/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Greß, Tobias

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2008/184617 A1 (BOITOUT NATHALIE [FR] ET AL) 7. August 2008 (2008-08-07) Anspruch 1 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3117091	A	07-01-1964	KEINE
WO 02094889	A2	28-11-2002	AU 2002338977 A1 03-12-2002 CA 2448033 A1 28-11-2002 CN 1511167 A 07-07-2004 DE 10125158 A1 05-12-2002 EP 1404726 A2 07-04-2004 JP 2004531614 A 14-10-2004 US 2004154216 A1 12-08-2004 WO 02094889 A2 28-11-2002
WO 2004026811	A2	01-04-2004	AU 2003273857 A1 08-04-2004 BR 0314307 A 05-07-2005 CA 2496696 A1 01-04-2004 CN 1681772 A 12-10-2005 EP 1539677 A2 15-06-2005 JP 4538795 B2 08-09-2010 JP 2005539120 A 22-12-2005 KR 20050046781 A 18-05-2005 MX PA05002726 A 23-05-2005 MY 146609 A 14-09-2012 TW I330627 B 21-09-2010 US 2005267003 A1 01-12-2005 US 2009221458 A1 03-09-2009 WO 2004026811 A2 01-04-2004
US 2008184617	A1	07-08-2008	CN 101213276 A 02-07-2008 EP 1910503 A1 16-04-2008 ES 2433133 T3 09-12-2013 FR 2888248 A1 12-01-2007 JP 5727554 B2 03-06-2015 JP 2009500465 A 08-01-2009 JP 2013224450 A 31-10-2013 KR 20080026647 A 25-03-2008 US 2008184617 A1 07-08-2008 WO 2007006901 A1 18-01-2007