

(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
28. März 2024 (28.03.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/061760 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10L 1/196 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/236 (2006.01) C10L 1/224 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01) C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/075429

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. September 2023 (15.09.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
22197322.5 23. September 2022 (23.09.2022) EP

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

(72) Erfinder: GARCIA CASTRO, Ivette; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE). FLORES-FI-GUEROA, Aaron; Trakehner Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE). PERETOLCHIN, Maxim; Sommerbergstrasse 19, 67466 Lambrecht (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE GBI - C006, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: REDUCING THE CRYSTALLISATION OF PARAFFINS IN FUELS

(54) Bezeichnung: VERMINDERUNG DER KRISTALLISATION VON PARAFFINEN IN KRAFTSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of mixtures of a copolymer comprising an amine and/or a quaternised nitrogen compound for modifying the crystallisation of paraffin crystals in fuels

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen eines Copolymerisates mit einem Amin und/oder einer quaternierten Stickstoffverbindung zur Modifizierung der Kristallisation von Paraffinkristallen in Kraftstoffen.



WO 2024/061760 A1

Verminderung der Kristallisation von Paraffinen in Kraftstoffen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen eines Copolymerisates mit einem Amin und/oder einer quaternierten Stickstoffverbindung zur Modifizierung der Kristallisation von Paraffinkristallen in Kraftstoffen.

10 Aus WO 15/113681 sind säuregruppenhaltige Copolymere aus alpha-Olefinen und ungesättigten Carbonsäurederivaten bekannt, die in Kraftstoffadditiven wirksame Verbindungen gegen Motorablagerungen sowie als Korrosionsinhibitoren (WO 15/114029) darstellen. In WO 15/113681 wird ebenfalls offenbart, daß die hydrolysierten Copolymere ganz oder teilweise mit Ammoniak oder organischen Aminen neutralisiert werden können. Die Offenbarung der Wirkung bleibt jedoch auf die Verringerung von Motorablagerungen beschränkt, die erfindungsgemäße Verwendung wird nicht beschrieben.

20 Ferner ist es aus WO 18/108534 bekannt, diese Copolymere mit Aminen oder Alkoholen zu den betreffenden Amiden oder Estern umzusetzen. Bei der Umsetzung mit Amiden werden chemische Amidbindungen gebildet, es findet keine Salzbildung zwischen freien Säuregruppen und Amin statt.

25 Nachteilig an den säuregruppenhaltige Copolymeren ist, daß sie in Kraftstoffen bei hoher Dosierung, die zur Wirksamkeit gegen Motorablagerungen oder als Korrosionsinhibitor erforderlich ist, dazu neigen, die Kristallisation von Paraffinen aus Kraftstoffen zu verstärken.

30 Mitteldestillat-Kraftstoffe aus fossilem Ursprung, insbesondere Gasöle, Dieselöle oder leichte Heizöle, die aus Erdöl gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Bei tiefen Temperaturen kommt es am Trübungspunkt oder Cloud Point ("CP") zur Ausscheidung fester Paraffine. Es wird vermutet, daß bei weiterer Abkühlung die plättchenförmigen n-Paraffinkristalle eine Art von "Kartenhausstruktur" bilden und der Mitteldestillat-Kraftstoff stockt, obwohl sein überwiegender Teil noch flüssig ist. Durch die ausgefallenen n-Paraffine im Temperaturbereich zwischen Trübungspunkt (Cloud Point) und Pour Point ("PP") wird die Fließfähigkeit der Mitteldestillat-Kraftstoffe erheblich beeinträchtigt; die Paraffine verstopfen Filter und verursachen eine ungleichmäßige oder völlig unterbrochene Kraftstoffzufuhr zu den Verbrennungsaggregaten. Ähnliche Störungen treten bei leichten Heizölen auf.

40 Es ist seit langem bekannt, dass durch geeignete Zusätze das Kristallwachstum der n-Paraffine in Mitteldestillat-Kraftstoffen modifiziert werden kann. Gut wirksame Additive verhindern, dass Mitteldestillat-Kraftstoffe bei Temperaturen wenige Grade Celsius unterhalb der Temperatur, bei welcher die ersten Paraffinkristalle auskristallisieren, bereits fest werden. Stattdessen werden feine, gut kristallisierende, separate Paraffinkristalle gebildet, welche auch bei weiterer Absenkung der Temperatur die Filter in Krafffahrzeugen und Heizungsanlagen passieren oder zumindest einen für den flüssigen Teil der Mitteldestillate durchlässigen Filterkuchen bilden, so dass

ein störungsfreier Betrieb sichergestellt ist. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird üblicherweise nach der europäischen Norm EN 116 indirekt durch Messung des Cold Filter Plugging Point ("CFPP") ausgedrückt. Als derartige Kaltfließverbesserer oder Middle Distillate Flow Improvers ("MDFI") werden beispielsweise schon seit langem Ethylen-Vinylcarboxylat-Copolymere, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere ("EVA"), eingesetzt.

Die Problematik beim Kaltfließverhalten stellt sich bei Biobrennstoffölen, z.B. sogenanntem "Biodiesel", und Mischungen aus Mitteldestillat-Kraftstoffen und Biobrennstoffölen ähnlich dar. Hier können zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens im Prinzip die gleichen Additive wie bei reinen Mitteldestillat-Kraftstoffen eingesetzt werden.

Ein Nachteil dieser Additive beim Einsatz in Mitteldestillat-Kraftstoffen liegt darin, dass die derart modifizierten Paraffinkristalle aufgrund ihrer gegenüber dem flüssigen Teil höheren Dichte dazu neigen, sich beim Lagern des Mitteldestillat-Kraftstoffes mehr und mehr am Boden des Kraftstoffbehälters, z.B. des Vorratstanks, abzusetzen. Dadurch bildet sich im oberen Behälterteil eine homogene paraffinarme Phase und am Boden eine zweiphasige paraffinreiche Schicht. Da sowohl in den Fahrzeugtanks als auch in Lager- oder Liefertanks der Mineralölhändler der Abzug des Kraftstoffes meist wenig oberhalb des Behälterbodens erfolgt, besteht die Gefahr, dass die hohe Konzentration an festen Paraffinen zu Verstopfungen von Filtern und Dosiereinrichtungen führt. Diese Gefahr wird umso größer, je weiter die Lagertemperatur die Ausscheidungstemperatur der Paraffine unterschreitet, da die ausgeschiedene Paraffinmenge mit sinkender Temperatur zunimmt. Insbesondere verstärken auch Anteile an Biodiesel diese unerwünschte Neigung des Mitteldestillat-Kraftstoffes zur Paraffinsedimentation. Durch den zusätzlichen Einsatz von Paraffindispersatoren oder Wax Anti-Settling Additiven ("WASA") können die geschilderten Probleme verringert werden.

Es bestand die Aufgabe, Produkte zur Verfügung zu stellen, welche diese unerwünschte Neigung von Mitteldestillat-Kraftstoffen zur Paraffinsedimentation bei Anwesenheit von säuregruppenhaltigen Copolymeren vermindern.

Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Mischungen aus

- Copolymeren (I), erhältlich durch -- in einem ersten Reaktionsschritt (1) Copolymerisation von

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

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

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

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

gefolgt von

10 -- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (2) teilweise oder vollständige Hydrolyse der im aus (1) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teilweise Verseifung von im aus (1) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureesterfunktionalitäten, mit

- mindestens einem Amin (IIa) und/oder

- mindestens einer quartären Ammoniumverbindung (IIb)

15 zur Verhinderung und Verminderung von Paraffinausfällungen aus Kohlenwasserstoffgemischen, besonders Kraftstoffen.

Beschreibung des Copolymers (I)

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

25

Unter Derivaten werden dabei verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,

- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, sowie

30 - gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C₁-C₄-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt gemischte Methylethylester.

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

35

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

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

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

5

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

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

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

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

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

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

Beispiele dafür sind 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonodecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen, 1-Hexacosen, 35 wovon 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen und 1-Tetracosen, sowie deren Gemische bevorzugt werden.

Weitere Beispiele für α -Olefin (B) sind solche Olefine, bei denen es sich um Oligomere oder Polymere von C_2 - bis C_{12} -Olefinen handelt, bevorzugt von C_3 - bis C_{10} -Olefinen, besonders bevorzugt von C_4 - bis C_6 -Olefinen. Beispiele dafür sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, Penten-Isomere sowie Hexen-Isomere, bevorzugt sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten und iso-Buten.

40

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

5

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

10

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

15

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

20

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

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

25

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

35

Für die Herstellung solcher iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltender Oligomere oder Polymere eignen sich als Isobuten-Quelle sowohl Rein-Isobuten als auch Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C4-Raffinate, insbesondere "Raffinat 1", C4-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C4-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Ein C4-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Weitere geeignete Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise der Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder der Produktstrom aus einer Metathese-

40

Einheit, welche in der Regel nach üblicher Aufreinigung und/oder Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Geeignete C4-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den genannten C4-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. So besteht Raffinat 1 in der Regel im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Isobuten, 10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, 10 bis 40 Gew.-% cis- und trans-2-Buten sowie 2 bis 35 Gew.-% Butanen; beim üblichen Polymerisationsverfahren verhalten sich die unverzweigten Butene im Raffinat 1 in der Regel praktisch inert und nur das Isobuten wird polymerisiert. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Monomerquelle für die Polymerisation einen technischen C4-Kohlenwasserstoffstrom mit einem Isobuten-Gehalt von 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 99 Gew.-%, vor allem von 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere einen Raffinat 1-Strom, einen b/b-Strom aus einer FCC-Raffinerieeinheit, einen Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder einen Produktstrom aus einer Metathese-Einheit ein.

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

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

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

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

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

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

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

15 Bevorzugte (Meth)acrylsäureester (D) sind (Meth)acrylsäureester von C₅- bis C₁₈-Alkanolen, bevorzugt von n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), Tridecanol Isomerengemischen, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, Heptadecanol Isomerengemischen, n-Octadecanol, 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol. Besonders bevorzugt sind Acrylsäuredodecylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Acrylsäure-2-propylheptylester.

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

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

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

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

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

Nach diesem bevorzugten Verfahren lässt sich als Produkt der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ein C₁₇-Alkohol Gemisch mit be-

sonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften herstellen. Dabei wird zunächst aus dem Produkt der Olefinoligomerisierung ein C₁₆-Olefinmisch destillativ isoliert und erst anschließend dieses C₁₆-Olefinmisch einer Hydroformylierung unterzogen. Somit gelingt es, ein höher verzweigtes C₁₇-Alkoholgemisch mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen.

Das Einbauverhältnis der Monomere (A) und (B) und optional (D) sowie optional (C) im aus dem Reaktionsschritt (1) erhaltenen Copolymer ist in der Regel wie folgt:

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

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

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

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist kein Monomer (C) und kein Monomer (D) anwesend.

In einer weiteren Ausführungsform ist Monomer (D) anwesend. In diesem Fall ist der Anteil an einem oder mehreren der (Meth)acrylsäureester (D) bezogen auf die Menge der Monomere (A), (B) sowie optional (C) (in Summe) beträgt in der Regel 5 bis 200 mol%, bevorzugt 10 bis 150 mol%, besonders bevorzugt 15 bis 100 mol%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 50 mol% und insbesondere mehr als 20 bis 33 mol%.

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

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

5 In einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (2) können die im aus (1) erhaltenen Copolymer
enthaltenen Anhydrid- oder Carbonsäureesterfunktionalitäten teilweise oder vollständig hydroly-
siert und/oder teilweise verseift werden. Bevorzugt werden im Reaktionsschritt (2) Anhydrid-
funktionalitäten hydrolysiert und Carbonsäureesterfunktionalitäten im wesentlichen intakt gelas-
sen.

10 In einer weniger bevorzugten Ausführungsform bleiben mehr als 90% der enthaltenen Anhydrid-
und Carbonsäureesterfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (2) intakt, bevorzugt mindes-
tens 92%, besonders bevorzugt mindestens 94%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95%,
insbesondere mindestens 97% und speziell mindestens 98%.

15 Es ist möglich, daß bis zu 99,9% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitä-
ten nach dem Reaktionsschritt (2) intakt bleiben, bevorzugt bis zu 99,8%, besonders bevorzugt
bis zu 99,7%, ganz besonders bevorzugt bis zu 99,5% und insbesondere bis zu 99%.

20 In einer weiteren weniger bevorzugten Ausführungsform wird der Reaktionsschritt (2) nicht
durchlaufen, so daß 100% der im aus Reaktionsschritt (1) erhaltenen Copolymer enthaltenen
Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktionalitäten, besonders der enthaltenen Anhydridfunktiona-
litäten intakt bleiben.

25 Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, den Reaktionsschritt
(2) zu durchlaufen und mindestens 10% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktio-
nalitäten zu hydrolysieren bzw. verseifen. Besonders bevorzugt werden mindestens 25%,
ganz besonders bevorzugt mindestens 50%, insbesondere mindestens 75%, speziell mindes-
tens 85% und sogar mindestens 90% der enthaltenen Anhydrid- und Carbonsäureesterfunktio-
nalitäten hydrolysiert bzw. verseift. Bevorzugt werden im Reaktionsschritt (2) Anhydridfunktiona-
litäten hydrolysiert und Carbonsäureesterfunktionalitäten im wesentlichen intakt gelassen, so
daß Reaktionsschritt (2) lediglich eine Hydrolyse, jedoch keine Verseifung umfaßt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer keine Carbonsäureesterfunktio-
nalitäten sondern nur Anhydridfunktionalitäten und die Anhydridfunktionalitäten werden voll-
ständig hydrolysiert:

35 Bevorzugt werden die Anhydridfunktionalitäten vollständig hydrolysiert, besonders bevorzugt bis
zu 99,9%, ganz besonders bevorzugt bis zu 99,5%, insbesondere bis zu 99% und speziell bis
zu 95%.

40 Eine Hydrolyse in Reaktionsschritt (2) wird dann durchlaufen, wenn als Derivat des Monomers
(A) ein Anhydrid, bevorzugt das Anhydrid einer Dicarbonsäure eingesetzt wird, wohingegen bei
Einsatz eines Esters als Monomer (A) eine Verseifung bzw. Hydrolyse durchlaufen werden
kann.

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

5 Menge Wasser zugegeben werden, beispielsweise die mindestens 1,05-fache, bevorzugt die mindestens 1,1-fache, besonders bevorzugt die mindestens 1,2-fache und ganz besonders bevorzugt die mindestens 1,25-fache molare Menge Wasser. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 20 bis 150°C ausreichend, bevorzugt 60 bis 100°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden, um das Entweichen von Wasser zu verhindern.

10 Unter diesen Reaktionsbedingungen werden in der Regel selektiv die Anhydridfunktionalitäten im Copolymer umgesetzt, wohingegen etwaige im Copolymer enthaltene Carbonsäureesterfunktionalitäten nicht oder zumindest nur untergeordnet reagieren.

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

15 Wasser umgesetzt, die dem gewünschten Verseifungsgrad entspricht.

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

20 Das aus (1) erhaltene Copolymer wird dann in Gegenwart des zugegebenen Wassers und der starken Base erwärmt. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 20 bis 130°C ausreichend, bevorzugt 50 bis 110°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden.

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

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

35 Das aus (1) erhaltene Copolymer wird dann in Gegenwart des zugegebenen Wassers und der Säure erwärmt. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 40 bis 200°C ausreichend, bevorzugt 80 bis 150°C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden.

40 Sollten die aus Schritt (2) erhaltenen Copolymere noch Reste von Säureanionen enthalten, so kann es bevorzugt sein, diese Säureanionen mit Hilfe eines Ionenaustauschers aus dem Copolymer zu entfernen und bevorzugt gegen Hydroxidionen oder Carboxylationen, besonders bevor-

zugt Hydroxidionen auszutauschen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die im Copolymer enthaltenen Säureanionen Halogenide, schwefelhaltig oder stickstoffhaltig sind.

Das aus Reaktionsschritt (2) erhaltene Copolymer weist in der Regel ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 0,5 bis 20 kDa auf, bevorzugt 0,6 bis 15, besonders bevorzugt 0,7 bis 7, ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 und insbesondere 1,5 bis 54 kDa auf (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

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

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

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

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

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

Verbindungen (II)

Das Copolymer (I) liegt in der erfindungsgemäßen Mischung als Gemisch mit einer stickstoffhaltigen Verbindung (II) vor, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminen (IIa) und quartären Ammoniumverbindungen (IIb).

Dabei liegen die Verbindungen (II) überwiegend, bevorzugt vollständig als Ammoniumsalze zu Carboxylatanionen im Copolymer (I) vor, also im Fall der Amine (IIa) in protonierter Form. Das Ausmaß der Protonierung bzw. der Dissoziationsgrad der Ammoniumionen hängt von den pK_s -Werten der Amine (IIa) und der Carboxylgruppen ab.

Die quartären Ammoniumverbindungen (IIb) liegen naturgemäß ausschließlich als Ammoniumionen vor.

Bei dem Amin (IIa) kann es sich um Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine handeln, bevorzugt Monoamine.

5 Bevorzugt sind solche der Formel



worin

10

R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder optional substituiertes C₁- bis C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₃- bis C₂₀-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, optional substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl oder optional substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden.

15

Darin bedeuten

20 Darin bedeuten C₁-C₂₀-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl.

25

C₁-C₄-Alkyl steht für Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Butyl oder *tert*-Butyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, oder n-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl.

C₆-C₁₂-Aryl kann beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl oder Naphthyl bedeuten.

30

C₅-C₁₂-Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl.

C₁-C₄-Hydroxyalkyl steht für Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxy-2-methylpropyl oder 2-Hydroxybutyl, bevorzugt 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl, besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl und ganz besonders bevorzugt 2-Hydroxypropyl.

35

Im einzelnen haben die Reste folgende Bedeutung:

40 R¹, R² und R³ sind jeweils unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Butyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl, Benzyl, Phenyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder formen gemeinsam eine 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,5-3-Oxapentylenkette.

Bevorzugte Amine (IIa) sind Ammoniak, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, Di n-Octylamin, Di n-Decylamin, Di n-Dodecylamin, Di n-Tetradecylamin, Di n-Hexadecylamin, Di n-Octadecylamin (Distearylamin), Di tall amin (Gemisch aus Di-(C₁₆- und C₁₈-Alkyl) amin), Trimethylamin, Triethylamin, Tri n-butylamin, Trioctylamin, n-Octyldimethylamin, n-Decyldimethylamin, n-Dodecyldimethylamin, n-Tetradecyldimethylamin, n-Hexadecyldimethylamin, n-Octadecyldimethylamin.

Es ist möglich, wenn auch weniger bevorzugt, Polyamine, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin oder Polyethyleneimine einzusetzen.

In Polyethyleneimine beträgt das Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Stickstoffatomen, bestimmt per ¹³C-NMR Spectroskopie, bevorzugt 1 : 0.5 bis 1.5 : 0.3 bis 0.9, bevorzugt 1 : 0.6 bis 1.3 : 0.4 bis 0.8, besonders bevorzugt 1 : 0.7 bis 1.3 : 0.4 bis 0.8 und insbesondere 1 : 0.9 bis 1.1 : 0.5 bis 0.7. Als Polymere weisen die Polyethyleneimine eine Molmassenverteilung auf. Bevorzugt sind solche Polyethyleneimine, die ein Molekulargewicht Mw (bestimmt per GPC) von weniger als 55000 g/mol aufweisen, besonders bevorzugt bis zu 50000, ganz besonders bevorzugt bis zu 40000 und insbesondere bis zu 30000 g/mol.

Amine (IIa), in denen zwei der Reste R¹¹ bis R¹³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden sind beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin, oder Morpholin.

Denkbar sind auch Amine, in denen das basische Stickstoffatom über eine Mehrfachbindung verknüpft oder Teil eines aromatischen Systems ist.

Beispiele dafür sind Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Imidazolin, Pyrazol, Benzimidazol, Indol, Chinolin, Isochinolin, Purin, Pyrimidin, Oxazol, Thiazol oder 1,4-Thiazin.

Der Begriff "quartäre Ammoniumverbindung" für die Verbindungen (IIb) bezieht sich im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung auf Stickstoffverbindungen, die in Gegenwart von Säure oder säurefrei durch Umsetzung mit mindestens einem Quaternierungsreagens erhältlich sind, bevorzugt erhältlich Addition einer Sauerstoff- oder Stickstoffhaltigen Gruppe, die mit einer Anhydridgruppierung reaktionsfähig ist und zusätzlich mindestens einer quaternierungsfähige Aminogruppe an ein Polycarbonsäureanhydrid und nachfolgender Quaternierung. Dabei ist das quartäre Stickstoffatom über vier Elektronenpaarbindungen mit anderen Resten verbunden, bevorzugt mit organischen Resten.

In den meisten Fällen ist die quartäre Ammoniumverbindung (IIb) eine Ammoniumverbindung, jedoch können diese im Zusammenhang mit dem vorliegenden Dokument auch Morpholinium-, Piperidinium-, Piperazinium-, Pyrrolidinium-, Imidazolinium- oder Pyridiniumkationen bedeuten.

Die quartären Ammoniumverbindungen (IIb) weisen bevorzugt die Formel

$+NR^1R^2R^3R^4$ A⁻

auf, worin

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

und

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

15 R⁵ zusätzlich substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl oder Aryl mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

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

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

25 In den organischen Resten können die Kohlenstoffatome von einem oder mehreren Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Iminogruppen unterbrochen sein und können optional substituiert sein durch C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- oder sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Stickstoffhaltigen Heterocyclus, oder zwei der Reste können gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen Ring bilden, der von einem oder mehreren Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Iminogruppen unterbrochen sein und optional substituiert sein kann, wobei genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatom und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

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

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

Darin bedeuten

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40 Bevorzugte Reste R¹ bis R⁵ sind ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut.

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

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

In einer Ausführungsform ist der Rest R⁵ ein Polyolefin-homo- oder -copolymer, bevorzugt ein Polypropylen-, Polybuten- oder Polyisobutenrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20000, z.B. 113 bis 10 000, oder 200 bis 10000 oder 350 bis 5000, beispielsweise 350 bis 3000, 500 bis 2500, 700 bis 2500, oder 800 bis 1500. Bev sind Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste, z.B. mit einem M_n von 350 bis 5000, 350 bis 3000, 500 bis 2500, 700 bis 2500 und 800 bis 1500 g/mol.

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

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

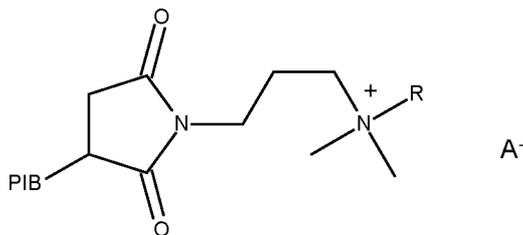
Solche quaternierten Stickstoffverbindungen sind beispielsweise das Reaktionsprodukt erhältlich bei 40 °C von Polyisobutenbernsteinsäure, in dem der Polyisobutenylrest ein M_n von 1000

aufweist, mit 3-(Dimethylamino)propylamin, wobei sich ein Polyisobutenylbernsteinsäuremonoamid-haltiges Reaktionsgemisch bildet, das anschließend quaterniert wird mit Dimethyloxalat oder Methylsalicylat oder mit Styroloxid oder Propylenoxide in Abwesenheit von freier Säure.

- 5 Weitere als Verbindungen (IIb) geeignete quartäre Ammoniumverbindungen sind beschrieben in
 WO 2006/135881 A1, Seite 5, Zeile 13 bis Seite 12, Zeile 14;
 WO 10/132259 A1, Seite 3, Zeile 28 bis Seite 10, Zeile 25;
 WO 2008/060888 A2, Seite 6, Zeile 15 bis Seite 14, Zeile 29;
 10 WO 2011/095819 A1, Seite 4, Zeile 5 bis Seite 9, Zeile 29;
 GB 2496514 A, Absatz [00012] bis Absatz [00041];
 WO 2013/117616 A1, Seite 3, Zeile 34 bis Seite 11, Zeile 2;
 WO 14/202425 A2, Seite 3, Zeile 14 bis Seite 5, Zeile 9;
 WO 14/195464 A1, Seite 15, Zeile 31 bis Seite 45, Zeile 26 und Seite 75, Zeile 1 bis 4;
 15 WO 15/040147 A1, Seite 4, Zeile 34 bis Seite 5, Zeile 18 und Seite 19, Zeile 11 bis Seite 50,
 Zeile 10;
 WO 14/064151 A1, Seite 5, Zeile 14 bis Seite 6, Zeile 17 und Seite 16, Zeile 10 bis Seite 18,
 Zeile 12;
 WO 2013/064689 A1, Seite 18, Zeile 16 bis Seite 29, Zeile 8; und
 20 WO 2013/087701 A1, Seite 13, Zeile 25 bis Seite 19, Zeile 30,
 WO 13/000997 A1, Seite 17, Zeile 4 bis Seite 25, Zeile 3,
 WO 12/004300, Seite 5, Zeile 20 bis 30, Seite 8, Zeile 1 bis Seite 10, Zeile 10, und Seite 19,
 Zeile 29 bis Seite 28, Zeile 3,
 die hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung seien.

25

In einer Ausführungsform erfüllen die geeignete quartäre Ammoniumverbindungen (IIb) die Formel



30

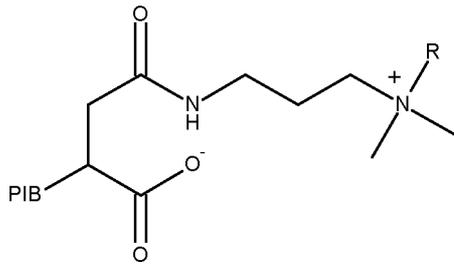
worin in dieser Formel

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

35 R für C₁- bis C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl oder 2-Hydroxypropyl stehen, und

A⁻ für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R⁵COO⁻ oder ein Carbonat R⁵O-COO⁻ wie oben definiert steht, bevorzugt Acetat, Salicylat oder Methyloxalat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen (IIb) die Formel



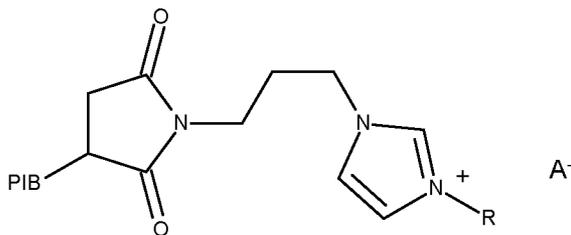
5

worin in dieser Formel

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

10 R für Hydroxy- C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl stehen.

In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen (IIb) die Formel



15

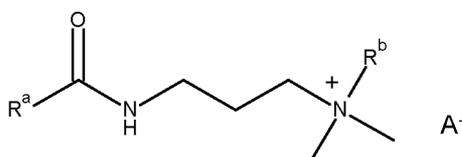
worin in dieser Formel

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

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

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

25 In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen (IIb) die Formel



worin in dieser Formel

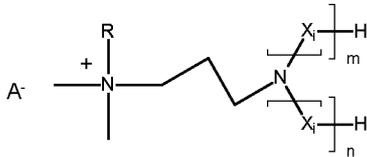
30

R^a für C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₉- bis C₁₇-Alkyl, besonders bevorzugt für Undecyl, Tridecyl, Pentadecyl oder Heptadecyl,

R^b für Hydroxy-C₁- bis C₄-alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl bedeuten, und

- 5 A⁻ für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R⁵COO⁻, wie oben definiert, besonders bevorzugt für solche R⁵COO⁻ die Carboxylate von Fettsäuren sind, besonders ist A⁻ Acetate, 2-Ethylhexanoat, Oleate oder Polyisobutenylsuccinat.

In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen (IIb) die Formel



worin in dieser Formel

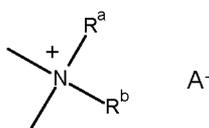
- 15 X_i für i = 1 bis n und 1 bis m unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O- und -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O- und -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, besonders bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O- und -CH(C₂H₅)-CH₂-O-, ganz besonders bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-,

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

R für C₁- bis C₄-Alkyl steht, bevorzugt Methyl, und

- 30 A⁻ für ein Anion steht, bevorzugt Carboxylat R⁵COO⁻ oder Carbonat R⁵O-COO⁻ wie oben definiert, besonders bevorzugt Salicylate oder Methyloxalat.

In einer weiteren Ausführungsform erfüllen quartäre Ammoniumverbindungen (IIb) die Formel



worin in dieser Formel

R^a und R^b unabhängig voneinander für C₁-C₂₀-Alkyl oder Hydroxy-C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten, bevorzugt steht R^a für C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt preferably Ethyl, n-Butyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Tetradecyl oder Hexadecyl, und R^b steht für Hydroxy-C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl, A⁻ steht für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R⁵COO⁻ oder ein Carbonat R⁵O-COO⁻ wie oben definiert, besonders bevorzugt die Anionen von C₁₂-C₁₀₀-Alkyl- und -alkenylbernsteinsäure, insbesondere Dodecenylnbernsteinsäure, Hexadecenylnbernsteinsäure, Eicosenylnbernsteinsäure, und Polyisobutenylnbernsteinsäure.

10 Verwendung

Der mit dem erfindungsgemäßen Gemisch aus Copolymer (I) mit einer stickstoffhaltigen Verbindung (II) additivierte Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieselmotorkraftstoff.

15

Die Dosierung der Komponenten (I) und (II) in den erfindungsgemäßen Mitteldestillat-Kraftstoffen ist wie folgt:

Copolymer (I): 10 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise von 15 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere von 20 bis 750 Gew.-ppm und vor allem von 25 bis 500 Gew.-ppm,
Verbindung (II) 4 bis 1000 Gew.-ppm, vorzugsweise 5 bis 750 Gew.-ppm, insbesondere 6 bis 500 Gew.-ppm und vor allem 10 bis 250 Gew.-ppm und
zusätzlich optional weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltfließverbesserern, Paraffindispersanten, Leitfähigkeitsverbesserern, Korrosionsschutzadditiven, Lubricity-Additiven, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummitteln, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserern, Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, Farbstoffen und Duftstoffen.

25

In der Regel beträgt das molare Verhältnis von Verbindung (II) zu Carboxylgruppen in Verbindung (I) von 0,1 bis 10 : 1, bevorzugt 0,15 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 bis 4 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 4 : 1 und insbesondere 0,4 bis 3 : 1. Höhere Verhältnisse bringen in der Regel keine weiteren Vorteile.

30

Ebenso können durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische eine Reihe weitere Kraftstoffeigenschaften verbessert werden. Exemplarisch sollen hier nur die zusätzliche Wirkung als Cloud Point Depressant (CPD) oder als Booster zusammen mit einem Fließverbesserer zur weiteren Verbesserung des CFPP genannt werden.

35

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Kaltfließverbesserer-Additiven enthaltenden Brennstoffölen oberhalb oder unterhalb des Cloud-Points.

40

Ferner erhöhen die erfindungsgemäßen Gemische in Abhängigkeit von ihrer Dosierung die elektrische Leitfähigkeit der Mitteldestillat-Kraftstoffe. Eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit hat den Vorteil, daß beispielsweise Maßnahmen gegen statische Aufladung, die z.B. zu

Funkenbildung führen kann, verringert werden können, und daß z.B. Füllstandsmessungen in Tanks möglich sind, die die elektrische Leitfähigkeit des Kraftstoffs verwenden.

- Die Gemische können sowohl Mitteldestillat-Kraftstoffen, die vollständig fossilen Ursprungs sind, also aus Erdöl gewonnen wurden, als auch Kraftstoffen, die neben dem auf Erdöl basierenden Anteil einen Anteil an Biodiesel enthalten, zur Verbesserung deren Eigenschaften zugesetzt werden. In beiden Fällen wird eine deutliche Verbesserung des Kaltfließverhaltens des Mitteldestillat-Kraftstoffes, d.h. eine Absenkung der CP-Werte und/oder CFPP-Werte, unabhängig von der Herkunft oder der Zusammensetzung des Kraftstoffes beobachtet. Die ausgeschiedenen Paraffinkristalle werden wirksam in der Schwebelage gehalten, so dass es nicht zu Verstopfungen von Filtern und Leitungen durch sedimentiertes Paraffin kommt. Die Gemische weisen eine gute Breitenwirkung auf und bewirkt so, dass die ausgeschiedenen Paraffinkristalle in den unterschiedlichsten Mitteldestillat-Kraftstoffen sehr gut dispergiert werden.
- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kraftstoffe, insbesondere solche mit einem Biodiesel-Anteil, die die erfindungsgemäßen Gemische enthalten.

In der Regel enthalten die Kraftstoffe oder Kraftstoffadditiv-Konzentrate noch als weitere Zusätze in hierfür üblichen Mengen Fließverbesserer (wie oben beschrieben), weitere Paraffindispersatoren, Leitfähigkeitsverbesserer, Korrosionsschutzadditive, Lubricity-Additive, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummittel, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserer, Lösungs- oder Verdünnungsmittel, Farbstoffe oder Duftstoffe oder Gemische davon. Die vorstehend genannten weiteren Zusätze sind dem Fachmann geläufig und brauchen deshalb hier nicht weiter erläutert zu werden.

25 Unter Brennstoffölen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mitteldestillat-Kraftstoffe aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, Biobrennstofföle ("Biodiesel") und Mischungen aus solchen Mitteldestillat-Kraftstoffen und Biobrennstoffölen verstanden werden.

- 30 Mit Mitteldestillat-Kraftstoffen (nachfolgend auch kurz "Mitteldestillate" genannt) werden insbesondere Kraft- und Brennstoffe bezeichnet, die durch Destillation von Rohöl als erstem Verfahrensschritt gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend sind. Solche Mitteldestillat-Kraftstoffe werden insbesondere als Dieselmotor-Kraftstoff, Heizöl oder Kerosin verwendet, wobei Dieselmotor-Kraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind. Vorzugsweise werden schwefelarme Mitteldestillate verwendet, d.h. solche, die weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel, vor allem weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. In speziellen Fällen enthalten sie weniger als 10 ppm Schwefel, diese Mitteldestillate werden auch als "schwefelfrei" bezeichnet. Es handelt sich dabei im allgemeinen um Rohöldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um solche Mitteldestillate, die 90%-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere unter 360°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen.

Schwefelarme und schwefelfreie Mitteldestillate können auch aus schwereren Erdölfraktionen gewonnen werden, die nicht mehr unter Atmosphärendruck destilliert werden können. Als typische Konversionsverfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten aus schweren Erdölfraktionen seien genannt: Hydrocracken, thermisches Cracken, katalytisches Cracken, Cokerprozesse und/oder Visbreaking. Je nach Verfahrensdurchführung fallen diese Mitteldestillate schwefelarm oder schwefelfrei an oder werden einer hydrierenden Raffination unterworfen.

Vorzugsweise haben die Mitteldestillate Aromatengehalte von unter 28 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-%. Der Gehalt an Normalparaffinen beträgt zwischen 5% und 50 Gew.-%, vorzugsweise liegt er zwischen 10 und 35 Gew.-%.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen hier unter Mitteldestillat-Kraftstoffen auch solche Kraft- oder Brennstoffe verstanden werden, welche sich entweder indirekt von fossilen Quellen wie Erdöl oder Erdgas ableiten lassen oder aber aus Biomasse über Vergasung und anschließende Hydrierung hergestellt werden. Ein typisches Beispiel für einen sich indirekt von fossilen Quellen ableitenden Mitteldestillat-Kraftstoff ist der mittels Fischer-Tropsch-Synthese erzeugte GTL("gas-to-liquid")-Dieselkraftstoff. Aus Biomasse wird beispielweise über den BTL("biomass-to-liquid")-Prozess ein Mitteldestillat hergestellt, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Mitteldestillaten als Kraft- oder Brennstoff verwendet werden kann. Zu den Mitteldestillaten gehören auch Kohlenwasserstoffe, die durch Hydrierung von Fetten und Fettölen gewonnen werden. Sie enthalten überwiegend n-Paraffine.

Die Qualitäten der Heizöle und Dieselkraftstoffe sind beispielsweise in DIN 51603 und EN 590 näher festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A12, S. 617 ff.).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen und zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Kaltfließverbesserer-Additiven enthaltenden Brennstoffölen.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann neben seiner Verwendung in den genannten Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, auch in Biobrennstoffölen und in Mischungen aus den genannten Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens eingesetzt werden. Derartige Mischungen 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 bevorzugt 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, bei-

spielsweise 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 HVO (hydrogenated vegetable oil), Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME")
5 und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

Das erfindungsgemäße Gemisch bewirkt eine Verminderung der Kristallisation von Paraffinkristallen in Kraftstoffen, insbesondere solchen, die Biobrennstofföle enthalten.

10 Die übrigen vorstehend genannten weiteren Zusätze sind im übrigen dem Fachmann geläufig und brauchen deshalb hier nicht weiter erläutert zu werden.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Insbesondere die im Folgenden genannten Testmethoden sind Teil der allgemeinen Offenbarung der
15 Anmeldung und nicht auf die konkreten Ausführungsbeispiele beschränkt.

Beispiele

Testmethoden

20 Von den additivierten Kraftstoffproben wurden der Cloud Point (CP) nach ISO 3015 und der CFPP nach EN 116 bestimmt. Danach wurden die additivierten Kraftstoffproben in 500 ml-Glaszylindern zur Bestimmung des Delta CP-Werts in einem Kältebad auf -16°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Von der bei -16°C abgetrennten 20 Vol.-%-
25 Bodenphase wurde von jeder Probe wiederum der CP nach ISO 3015 ermittelt. Je geringer die Abweichung des CP der 20 Vol.-%-Bodenphase vom ursprünglichen CP (Delta CP) der jeweiligen Kraftstoffprobe, desto besser sind die Paraffine dispergiert.

Je geringer Delta CP und je tiefer der CFPP, desto besser ist das Kaltfließverhalten eines Dieselkraftstoffs
30

Durch die erfindungsgemäßen Copolymere wird das Kaltfließverhalten hinsichtlich Delta CP oder CFPP oder beider Parameter verbessert.

35 Die Durchführung des Kurzsediment-Testes erfolgte analog der Aral-Methode QSAA FKL 027.

Als Akzeptanzkriterium gilt ein Delta CP-Wert von 2 °C.

Kraftstoff

40 In den anwendungstechnischen Beispielen wurde ein Dieselkraftstoff gemäß EN 590 (Aral, Winterdiesel) mit einem CFPP-Wert von -29 °C und einem Delta CP-Wert von 0,9 °C eingesetzt (Fuel 1).

Fuel 2: Dieseldieselkraftstoff mit einem CFPP-Wert von -31 °C und einem Delta CP-Wert von 0,9 °C.

Additive

5 Verbindung 1: Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und C20-C24-Olefinen, erhalten gemäß Synthesebeispiel 2 aus WO 15/113681 mit einem Molekulargewicht Mn von ca. 1350 g/mol.

Verbindung 2: Mit Propylenoxid quaterniertes Bernsteinsäureamid erhalten analog Herstellungsbeispiel 1 aus WO 12/004300 unter Einsatz von Propylenoxid anstelle von Styroloxid.

10 Verbindung 3: Di (hydriertes Tall) amin, sekundäres Dialkylamin der generellen Formel R-NH-R, worin R für eine geradkettige Alkylkette steht, überwiegend C16-C18, wobei der Anteil an C18-Alkylgruppen überwiegt.

15 Verbindung 4: Ammoniak

Tabelle 1 (Fuel 1)

Eintrag	[Gew. ppm]		CFPP [°C]	Delta CP [°C]
	Verbindung 1	Verbindung 2		
1	--	--	-29	0,9
2	30	--	-29	6,0
3	--	90	-29	0,6
4	30	90	-29	1,1

20 Man sieht, daß die Hinzufügung von Verbindung 1 gegen Motorablagerungen oder gegen die Korrosion den Delta CP-Wert drastisch auf ein nicht akzeptables Niveau erhöht.
Hinzugabe der quartären Verbindung 2 allein verbessert den Delta CP-Wert leicht, ohne jedoch zu den sonstigen Wirkungen der Verbindung 1 zu führen, wohingegen eine Kombination aus Verbindungen 1 und 2 den Delta CP-Wert gegenüber Eintrag 2 wesentlich verbessert und so

25 die negativen Auswirkungen der Zugabe der Verbindung 1 nahezu kompensiert und deutlich unterhalb der Akzeptanzschwelle für den Delta CP-Wert von 2 °C bleibt.

Tabelle 2 (Fuel 2)

Eintrag	[Gew.ppm]				CFPP [°C]	Delta CP [°C]
	Verbindung 1	Verbindung 2	Verbindung 3	Verbindung 4		
1	--	--			-31	0,9
2(*)	10	--			-30	1,5
3(*)	20	--			-29,5	3,7
4	30	--			-29	6,0
5	40	--			-30	6,7
6(*)	50	--			-28,5	8,0
7	--	90			-29	0,6
8	20	55			-27	1,7
9	20	70			-28	1,9
10	20	80			-26	1,3
11	30	90			-29	1,1
12	50	140			-30	1,9
13	50	160			-28	1,6
14	50	180			-25	1,6
15	20		12		-29	1,8
16	20		16		-30	1,4
17	30		21		-29	1,4
18	30		24		-32	1,3
19	30		27		-30	1,2
20	40		28		-29	1,7
21	40		32		-32	1,3
22	40		36		-30	1,0
23	50			4	-29	1,0
24	50			6	-31	0,6
25	50			8	-30	0,7
26	50			10	-33	0,4
27	50			12	-29	0,7
28	50			14	-30	0,9

(*) Mittelwert aus 2 Messungen

5

Man sieht aus den Einträgen 2 bis 6, daß bei steigender Zugabe von Verbindung 1 der Delta CP-Wert ansteigt und bei einer Dosierung, die erforderlich ist, um eine Wirkung gegen Motorablagerungen oder Korrosion zu erzielen einen Delta CP-Wert von 2 °C überschreitet. Der CFPP-Wert bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit etwa gleich bzw. steigt tendenziell an.

10 Dies kann durch Zugabe der Verbindungen 2 bis 4 kompensiert werden.

Bezogen auf das Gewicht ist Verbindung 4 wirksamer als Verbindung 3, die wiederum wirksamer ist als Verbindung 2. Im molaren Verhältnis ist Verbindung 2 am wirksamsten.

Patentansprüche

1. Verwendung von Mischungen aus

- 5 - Copolymeren (I), erhältlich durch
-- in einem ersten Reaktionsschritt (1) Copolymerisation von
- (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren
Derivate, bevorzugt einer Dicarbonsäure oder deren Derivate, besonders bevorzugt dem
10 Anhydrid einer Dicarbonsäure,
- (B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 12 bis zu einschließlich 30 Kohlen-
stoffatomen,
- 15 (C) optional mindestens einem weiteren, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisenden,
aliphatischen oder cycloaliphatischen Olefin, das ein anderes als (B) ist und
(D) optional mindestens einem (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die mindestens 5
Kohlenstoffatome aufweisen,
- 20 gefolgt von
-- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (2) teilweise oder vollständige Hydrolyse
der im aus (1) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten und/oder teil-
weise Verseifung von im aus (1) erhaltenen Copolymer enthaltenen Carbonsäureester-
funktionalitäten, mit
- 25 - mindestens einem Amin (IIa) und/oder
- mindestens einer quartären Ammoniumverbindung (IIb)
- zur Verhinderung und Verminderung von Paraffinausfällungen aus Kohlenwasserstoff-
30 gemischen, besonders Kraftstoffen,
- wobei es sich bei den Derivaten um
- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, oder
35 - gemischte Ester
handelt.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Komponente
(A) um Maleinsäureanhydrid handelt.
- 40 3. Verwendung gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekenn-
zeichnet, daß kein Monomer (C) und kein Monomer (D) anwesend ist.

4. Verwendung gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Reaktionsschritt (2) durchlaufen und die im aus (1) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten teilweise oder vollständig hydrolysiert werden.

5. Verwendung gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindung (IIa) die Formel



10 worin

R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder optional substituiertes C₁- bis C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₈- bis C₂₀-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, optional substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl oder optional substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden,

15

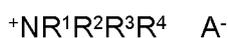
erfüllt.

6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (IIa) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, Di n-Octylamin, Di n-Decylamin, Di n-Dodecylamin, Di n-Tetradecylamin, Di n-Hexadecylamin, Di n-Octadecylamin (Distearylamin), Di tallamin (Gemisch aus Di-(C₁₆- und C₁₈-Alkyl)amin), Trimethylamin, Triethylamin, Tri n-butylamin, Trioctylamin, n-Octyldimethylamin, n-Decyldimethylamin, n-Dodecyldimethylamin, n-Tetradecyldimethylamin, n-Hexadecyldimethylamin, n-Octadecyldimethylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Imidazolin, Pyrazol, Benzimidazol, Indol, Chinolin, Isochinolin, Purin, Pyrimidin, Oxazol, Thiazol und 1,4-Thiazin.

20

25

7. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindung (IIb) die Formel



35 worin

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

und

40

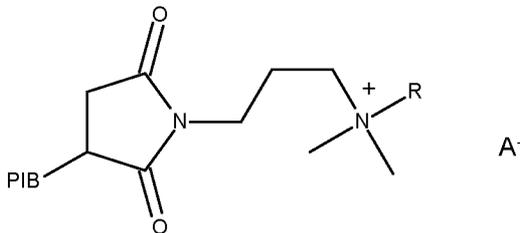
R¹, R², R³, R⁴, und R⁵ unabhängig voneinander ein organischer Rest mit von 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, substituiertes oder unsubstituiertes, bevorzugt unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 100, besonders bevor-

zugt 1 bis 75, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 25 und speziell 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

5 R^5 zusätzlich substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl oder Aryl mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten,

erfüllt.

10 8. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindung (IIb) die Formel



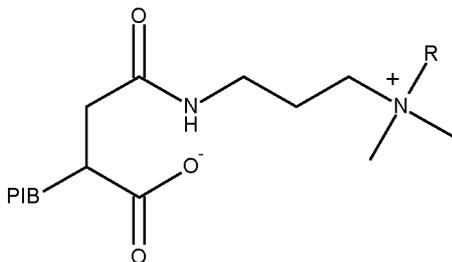
worin in dieser Formel

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

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

erfüllt.

25 9. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindung (IIb) die Formel



30

worin in dieser Formel

PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550

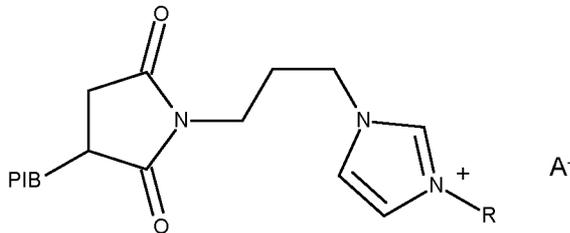
bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol,
und

R für Hydroxy-C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl
stehen

5

erfüllt.

10. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß Verbindung (IIb) die Formel



10

worin in dieser Formel

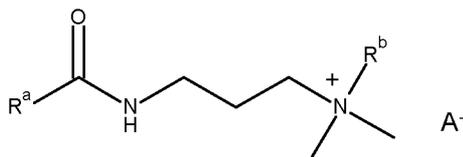
PIB für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550
bis 2300, bevorzugt von 650 bis 1500 und besonders bevorzugt von 750 bis 1300 g/mol,
R für ein C₁- bis C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁- bis C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, und
A⁻ für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R⁵COO⁻ oder ein Carbonat R⁵O-COO⁻ wie oben
definiert stehen, bevorzugt Salicylat oder Methyloxalat

15

20

erfüllt.

11. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß Verbindung (IIb) die Formel



25

worin in dieser Formel

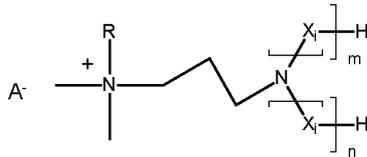
R^a für C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₉- bis C₁₇-Alkyl, besonders bevorzugt für Undecyl, Tridecyl,
30 Pentadecyl oder Heptadecyl,

R^b für Hydroxy-C₁- bis C₄-alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl bedeu-
ten, und

A⁻ für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R⁵COO⁻, wie oben definiert, besonders bevorzugt
für solche R⁵COO⁻ die Carboxylate von Fettsäuren sind, besonders ist A⁻ Acetate, 2-
35 Ethylhexanoat, Oleate oder Polyisobutenylsuccinat

erfüllt.

12. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindung (IIb) die Formel



worin in dieser Formel

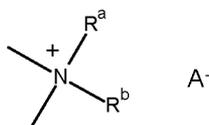
X_i für $i = 1$ bis n und 1 bis m unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ und $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, bevorzugt ausgewählt sind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

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

R für C_1- bis C_4- Alkyl steht, bevorzugt Methyl, und A^- für ein Anion steht, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- oder Carbonat R^5O-COO^- wie oben definiert, besonders bevorzugt Salicylate oder Methyloxalat

erfüllt.

13. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindung (IIb) die Formel



worin in dieser Formel

R^a und R^b unabhängig voneinander für C_1 - C_{20} -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeuten, bevorzugt steht R^a für C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt preferably Ethyl, n-Butyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Tetradecyl oder Hexadecyl, und R^b steht für Hydroxy- C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt 2-Hydroxypropyl,

A^- steht für ein Anion, bevorzugt Carboxylat R^5COO^- oder ein Carbonat R^5O-COO^- wie oben definiert, besonders bevorzugt die Anionen von C_{12} - C_{100} -Alkyl- und -alkenylbernsteinsäure, insbesondere Dodecenylnbernsteinsäure, Hexadecenylnbernsteinsäure, Eicosenylnbernsteinsäure, und Polyisobutenylnbernsteinsäure

erfüllt.

14. Verwendung gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosierung der Komponenten (I) und (II) in den Kohlenwasserstoffgemischen, besonders Kraftstoffen wie folgt ist:

Copolymer (I): 10 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise von 15 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere von 20 bis 750 Gew.-ppm und vor allem von 25 bis 500 Gew.-ppm,

Verbindung (II) 4 bis 1000 Gew.-ppm, vorzugsweise 5 bis 750 Gew.-ppm, insbesondere 6 bis 500 Gew.-ppm und vor allem 10 bis 250 Gew.-ppm und

zusätzlich optional weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltfließverbesserern, Paraffindispersatoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Korrosionsschutzadditiven, Lubricity-Additiven, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummitteln, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserern, Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, Farbstoffen und Duftstoffen.

15. Verwendung gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Verbindung (II) zu Carboxylgruppen in Verbindung (I) von 0,1 bis 10 : 1, bevorzugt 0,15 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 bis 4 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 4 : 1 und insbesondere 0,4 bis 3 : 1 beträgt.

16. Verwendung gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kraftstoff um einen Mitteldestillat-Kraftstoff aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, Biobrennstofföl ("Biodiesel") und Mischungen aus solchen Mitteldestillat-Kraftstoffen und Biobrennstoffölen handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/075429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C10L 1/196</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/236</i> (2006.01)i; <i>C10L 10/14</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/14</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/222</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/224</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/2383</i> (2006.01)i		
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) C10L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, 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 4211534 A (FELDMAN NICHOLAS [US]) 08 July 1980 (1980-07-08) column 1, line 50 - column 2, line 48 column 4, line 46 - column 6, line 8 column 6, line 50 - line 60 column 7, line 59 - column 9, line 59; claims; examples	1-16
X	US 2012010112 A1 (GRABARSE WOLFGANG [DE] ET AL.) 12 January 2012 (2012-01-12) paragraph [0017] - paragraph [0031] paragraphs [0053], [0056] paragraph [0104] - paragraph [0134] paragraph [0191] - paragraph [0211] paragraph [0246] - paragraph [0255] claims; examples	1-4,7,9,11,14-16
X	EP 3885424 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 29 September 2021 (2021-09-29) paragraph [0034] - paragraph [0048] paragraphs [0066], [0084] - paragraph [0086] claims; examples	1-6,14-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 09 November 2023		Date of mailing of the international search report 23 November 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Elfein, Eleonore Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/075429

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008113757 A1 (BASF SE [DE]; EISENBEIS ANSGAR [DE] ET AL.) 25 September 2008 (2008-09-25) page 3, line 24 - page 7, line 11 page 12, line 1 - page 14, line 34 page 17, line 5 - page 18, line 8 claims; examples	1-6,14-16
A	EP 1605031 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 14 December 2005 (2005-12-14) the whole document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/075429

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4211534	A	08 July 1980	CA	1123198	A	11 May 1982
				GB	2023645	A	03 January 1980
				US	4211534	A	08 July 1980

US	2012010112	A1	12 January 2012	US	2012010112	A1	12 January 2012
				US	2014331550	A1	13 November 2014
				US	2015259618	A1	17 September 2015
				US	2017145333	A1	25 May 2017
				US	2018119041	A1	03 May 2018
				US	2018201857	A1	19 July 2018
				US	2019264119	A1	29 August 2019

EP	3885424	A1	29 September 2021	AU	2021240805	A1	14 July 2022
				AU	2021243166	A1	14 July 2022
				CA	3165942	A1	30 September 2021
				CA	3167656	A1	30 September 2021
				EP	3885424	A1	29 September 2021
				EP	4127106	A1	08 February 2023
				EP	4127107	A1	08 February 2023
				KR	20220154235	A	21 November 2022
				KR	20220154236	A	21 November 2022
				US	2023340351	A1	26 October 2023
				WO	2021190793	A1	30 September 2021
WO	2021190794	A1	30 September 2021				

WO	2008113757	A1	25 September 2008	AR	067237	A1	07 October 2009
				BR	PI0808949	A2	26 August 2014
				EP	2129752	A1	09 December 2009
				WO	2008113757	A1	25 September 2008

EP	1605031	A2	14 December 2005	CA	2509679	A1	11 December 2005
				DE	102004028495	A1	05 January 2006
				EP	1605031	A2	14 December 2005
				JP	4926415	B2	09 May 2012
				JP	2005350675	A	22 December 2005
				US	2005274064	A1	15 December 2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C10L1/196 C10L1/224	C10L1/236 C10L1/2383
	C10L10/14	C10L1/14
		C10L1/222
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C10L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, 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 4 211 534 A (FELDMAN NICHOLAS [US]) 8. Juli 1980 (1980-07-08) Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 48 Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 6, Zeile 8 Spalte 6, Zeile 50 - Zeile 60 Spalte 7, Zeile 59 - Spalte 9, Zeile 59; Ansprüche; Beispiele -----	1-16
X	US 2012/010112 A1 (GRABARSE WOLFGANG [DE] ET AL) 12. Januar 2012 (2012-01-12) Absatz [0017] - Absatz [0031] Absätze [0053], [0056] Absatz [0104] - Absatz [0134] Absatz [0191] - Absatz [0211] Absatz [0246] - Absatz [0255] Ansprüche; Beispiele ----- -/--	1-4, 7, 9, 11, 14-16
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absdtedatum des internationalen Recherchenberichts
9. November 2023		23/11/2023
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 Elflein, Eleonore

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 3 885 424 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 29. September 2021 (2021-09-29) Absatz [0034] - Absatz [0048] Absätze [0066], [0084] - Absatz [0086] Ansprüche; Beispiele</p> <p>-----</p>	<p>1-6, 14-16</p>
X	<p>WO 2008/113757 A1 (BASF SE [DE]; EISENBEIS ANSGAR [DE] ET AL.) 25. September 2008 (2008-09-25) Seite 3, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 11 Seite 12, Zeile 1 - Seite 14, Zeile 34 Seite 17, Zeile 5 - Seite 18, Zeile 8 Ansprüche; Beispiele</p> <p>-----</p>	<p>1-6, 14-16</p>
A	<p>EP 1 605 031 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 14. Dezember 2005 (2005-12-14) das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	<p>1-16</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/075429

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 4211534	A	08-07-1980	CA 1123198 A	11-05-1982
			GB 2023645 A	03-01-1980
			US 4211534 A	08-07-1980

US 2012010112	A1	12-01-2012	US 2012010112 A1	12-01-2012
			US 2014331550 A1	13-11-2014
			US 2015259618 A1	17-09-2015
			US 2017145333 A1	25-05-2017
			US 2018119041 A1	03-05-2018
			US 2018201857 A1	19-07-2018
			US 2019264119 A1	29-08-2019

EP 3885424	A1	29-09-2021	AU 2021240805 A1	14-07-2022
			AU 2021243166 A1	14-07-2022
			CA 3165942 A1	30-09-2021
			CA 3167656 A1	30-09-2021
			EP 3885424 A1	29-09-2021
			EP 4127106 A1	08-02-2023
			EP 4127107 A1	08-02-2023
			KR 20220154235 A	21-11-2022
			KR 20220154236 A	21-11-2022
			US 2023340351 A1	26-10-2023
			WO 2021190793 A1	30-09-2021
			WO 2021190794 A1	30-09-2021

WO 2008113757	A1	25-09-2008	AR 067237 A1	07-10-2009
			BR PI0808949 A2	26-08-2014
			EP 2129752 A1	09-12-2009
			WO 2008113757 A1	25-09-2008

EP 1605031	A2	14-12-2005	CA 2509679 A1	11-12-2005
			DE 102004028495 A1	05-01-2006
			EP 1605031 A2	14-12-2005
			JP 4926415 B2	09-05-2012
			JP 2005350675 A	22-12-2005
			US 2005274064 A1	15-12-2005
