

(19)



(11)

EP 3 322 775 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.10.2021 Patentblatt 2021/43

(51) Int Cl.:
C10L 1/196 ^(2006.01) **C10L 1/197** ^(2006.01)
C10L 1/236 ^(2006.01) **C10L 10/04** ^(2006.01)
C10L 10/06 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16738151.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/066465

(22) Anmeldetag: **12.07.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/009305 (19.01.2017 Gazette 2017/03)

(54) **VERWENDUNG VON COPOLYMEREN IN DIREKTEINSPRITZENDEN
 VERBRENNUNGSMOTOREN**

USE OF COPOLYMERS IN DIRECT INJECTION INTERNAL COMBUSTION ENGINES

UTILISATION DE COPOLYMÈRES DANS DES MOTEURS À COMBUSTION INTERNE À INJECTION DIRECTE

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

- **PERETOLCHIN, Maxim**
67466 Lambrecht (DE)
- **MEZGER, Jochen**
67308 Lautersheim (DE)
- **MUEHLBACH, Klaus**
67269 Gruenstadt (DE)

(30) Priorität: **16.07.2015 EP 15177078**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.05.2018 Patentblatt 2018/21

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

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2007/042887 **WO-A1-2011/161149**
DE-A1- 3 733 172 **US-A- 5 214 224**
US-A- 5 232 963 **US-A- 5 332 491**

(72) Erfinder:
 • **GARCIA CASTRO, Ivette**
67067 Ludwigshafen (DE)

EP 3 322 775 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verwendungen von Copolymeren zur Entfernung und/oder Verringerung von Ablagerungen im Einspritzsystem von direkteinspritzenden Diesel- und/oder Benzinmotoren.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Copolymere als Kraftstoff- oder Schmierstoffadditiv; Verfahren zur Herstellung derartiger Additive, sowie damit additivierte Kraft- und Schmierstoffe; wie insbesondere als Detergensadditiv; Verwendung dieser Copolymere zur Verringerung oder Verhinderung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, und zur Minimierung des Leistungsverlustes (power loss) in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen; sowie als Additiv für Ottokraftstoffe, insbesondere zum Betrieb von DISI Motoren.

[0003] Hintergrund der Erfindung:

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

[0004] Zurzeit werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt, um den Kraftstoff direkt in den Brennraum des Dieselmotors einzuspritzen: die konventionelle Verteilereinspritzpumpe, das Pumpe-Düse-System (Unit-Injector-System bzw. Unit-Pump-System) und das Common-Rail-System.

[0005] Beim Common-Rail-System wird der Dieselmotorkraftstoff von einer Pumpe mit Drücken bis zu 2000 bar in eine Hochdruckleitung, die Common-Rail geföhrt. Ausgehend von der Common-Rail laufen Stichleitungen zu den verschiedenen Injektoren, die den Kraftstoff direkt in den Brennraum injizieren. Dabei liegt auf der Common-Rail stets der volle Druck an, was eine Mehrfacheinspritzung oder eine spezielle Einspritzform ermöglicht. Bei den anderen Injektionssystemen ist dagegen nur eine geringere Variation der Einspritzung möglich. Die Einspritzung beim Common-Rail wird im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt: (1.) Voreinspritzung, durch die im Wesentlichen eine weichere Verbrennung erreicht wird, so dass harte Verbrennungsgeräusche ("Nageln") vermindert werden und der Motorlauf ruhig erscheint; (2.) Haupteinspritzung, die insbesondere für einen guten Drehmomentverlauf verantwortlich ist; und (3.) Nacheinspritzung, die insbesondere für einen geringen NO_x -Wert sorgt. Bei dieser Nacheinspritzung wird der Kraftstoff in der Regel nicht verbrannt, sondern durch Restwärme im Zylinder verdampft. Das dabei gebildete Abgas-/Kraftstoffgemisch wird zur Abgasanlage transportiert, wo der Kraftstoff in Gegenwart geeigneter Katalysatoren als Reduktionsmittel für die Stickoxide NO_x wirkt.

[0006] Durch die variable, zylinderindividuelle Einspritzung kann beim Common-Rail-Einspritzsystem der Schadstoffausstoß des Motors, z.B. der Ausstoß von Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und insbesondere von Partikeln (Ruß), positiv beeinflusst werden. Dies ermöglicht beispielsweise, dass mit Common-Rail-Einspritzsystemen ausgerüstete Motoren der Euro 4-Norm theoretisch auch ohne zusätzlichen Partikelfilter genügen können.

[0007] In modernen Common-Rail-Dieselmotoren können sich unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise bei Verwendung von biodieselhaltigen Kraftstoffen oder von Kraftstoffen mit Metall-Verunreinigungen wie Zink-Verbindungen, Kupfer-Verbindungen, Bleiverbindungen und weiteren Metallverbindungen, an den Injektoröffnungen Ablagerungen bilden, die das Einspritzverhalten des Kraftstoffs negativ beeinflussen und dadurch die Performance des Motors beeinträchtigen, d.h. insbesondere die Leistung verringern, aber zum Teil auch die Verbrennung verschlechtern. Die Bildung von Ablagerungen wird durch bauliche Weiterentwicklungen der Injektoren, insbesondere durch die Veränderung der Geometrie der Düsen (engere, konische Öffnungen mit abgerundetem Auslass) noch verstärkt. Für eine dauerhaft optimale Funktionsweise von Motor und Injektoren müssen solche Ablagerungen in den Düsenöffnungen durch geeignete Kraftstoffadditive verhindert oder reduziert werden.

[0008] In den Einspritzsystemen moderner Dieselmotoren verursachen Ablagerungen signifikante Performance-Probleme. Weit verbreitet ist die Erkenntnis, dass derartige Ablagerungen in den Sprühkanälen zu einer Verringerung des Kraftstoffflusses und damit zu Leistungsverlusten (power loss) führen können. Ablagerungen an der Injektorspitze beeinträchtigen dagegen die optimale Ausbildung von Kraftstoff-Sprühnebel und bedingen dadurch eine verschlechterte Verbrennung und damit verbunden höhere Emissionen und vermehrten Kraftstoffverbrauch. Im Gegensatz zu diesen herkömmlichen, "äußeren" Ablagerungsphänomenen bereiten auch "interne" Ablagerungen (zusammengefasst als innere Diesel-Injektor-Ablagerungen (IDID)) in bestimmten Teilen der Injektoren, besonders an der Düsennadel, am Steuerkolben, am Ventilkolben, am Ventilsitz, an der Ansteuereinheit und an den Führungen dieser Komponenten, zunehmend Performance-Probleme. Herkömmliche Additive zeigen eine unzureichende Wirkung gegen diese IDIDs.

[0009] Unter dem "Einspritzsystem" wird dabei der Teil des Kraftstoffsystems in Kraftfahrzeugen von Kraftstoffpumpe bis einschließlich Injektorauslass verstanden. Als "Kraftstoffsystem" werden dabei die Bauteile von Kraftfahrzeugen verstanden, die mit dem jeweiligen Kraftstoff in Kontakt stehen, bevorzugt der Bereich von Tank bis einschließlich

Injektorauslass.

[0010] Es stelle eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Ablagerungen im Einspritzsystem wirken.

[0011] Die WO 2011/146289 beschreibt stickstofffreie Additive aus einem substituierten Kohlenwasserstoff der wenigstens zwei Carboxylgruppen in freier oder als Anhydrid vorliegender Form aufweist, zur Verbesserung der Detergenzwirkung in Kraftstoffsystemen. Als Beispiel sind unter anderem hydrocarblylsubstituierte Bernsteinsäureanhydride und hydrolysierte Formen davon offenbart.

[0012] Aus US 5766273 ist es bekannt, Polymergemische, die als eine Komponente Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen enthalten, als Additive für Mineralölmitteldestillate zur Verbesserung der Fließeigenschaften, insbesondere des Cloud Point (CP) und des cold filter plugging point (CFPP) einzusetzen.

[0013] US 5,670,462 beschreibt Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₄- bis C₃₀-Olefinen. Die Verwendung gegen Ablagerungen wird nicht beschrieben.

[0014] JP 2007-077216 beschreibt Öle, enthaltend Partialester von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen mit Alkylenglykolen. Eine Wirkung des Copolymers gegen Ablagerungen wird nicht beschrieben.

[0015] Aus der Internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2014/076622 und dem Anmeldedatum 4. Dezember 2014 ist es bekannt, teilweise oder vollständig hydrolysierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen gegen Motorablagerungen einzusetzen. Der Hydrolysegrad in den Beispielen beträgt dabei mindestens 15,9% betragen.

[0016] Aus WO 2011/161149 sind Copolymere von C₂- bis C₄₀-alpha-Olefinen und bestimmten Mo-no- und Dicarbonsäuren und deren Anhydriden, Halogeniden oder Estern, die mit bestimmten Aminen umgesetzt und quaterniert als Additiv zur Entfernung von Ablagerungen eingesetzt werden. Es wird lediglich das quaternierte Produkt in Kraftstoffen eingesetzt.

[0017] In WO 2007/042887, DE 3733172, US 5214224, US 5332491 und US 5232963 werden Copolymere von alpha-Olefinen und Maleinsäureanhydrid und deren Einsatz in unterschiedlichen Kraftstoffen beschrieben.

[0018] Es wird die Wirkung der Zugabe dieser Copolymere zu verschiedenen Zwecken in den Kraftstoffen beschrieben, jedoch nicht zur Beseitigung von Ablagerungen im Einspritzsystem von Motoren.

[0019] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Klasse von Copolymer - basierten Additiven für den Einsatz in modernen Diesel- und Ottokraftstoffen bereit zu stellen.

[0020] Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einem Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure,

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

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

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

(Da) Vinylestern,

(Db) Vinylethern,

(Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

(Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,

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

(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten

(Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,

(Dh) (Meth)acrylsäureamiden und

(Di) Allylaminen,

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, zur Entfernung und/oder Verhinderung von Ablagerungen im Einspritzsystem

von direkteinspritzenden Diesel- und/oder Benzinmotoren.

[0021] Derartige Copolymere haben sich als wirksam in der Unterbindung und/oder Beseitigung der folgenden Ablagerungen in Diesel- und Ottomotoren erwiesen:

Kurzfassung der Erfindung:

[0022] Diese Copolymere zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie gegen verschiedenste Ablagerungen wirken, die die Leistungsfähigkeit von modernen Dieselmotoren beeinträchtigen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen wirken beispielsweise gegen Leistungsverlust sowohl hervorgerufen durch Zinkeintrag als auch hervorgerufen durch Natriumeintrag in den Dieselmotoren. Hierbei werden im Wesentlichen Ablagerungen in den Sprühkanälen und der Injektorspitze beseitigt bzw. vermieden. Andererseits wirken die erfindungsgemäßen Verbindungen aber auch gegen innere Diesel-Injektor-Ablagerungen (IDID), bedingt durch Na-, Ca- und/oder K-Ionen (so genannte Na-, Ca- bzw. K-Seifen IDID) und/oder polymere Ablagerungen. Bei Na-, Ca- bzw. K-Seifen IDID handelt es sich um Ablagerungen, die die betreffenden Metallionen mit beliebigen Gegenionen enthalten. Die polymeren Ablagerungen dagegen sind frei von Metallionen und auf hochmolekulares und im Kraftstoff wenig oder unlösliches organisches Material zurückzuführen.

Figurenbeschreibung:

[0023] Figur 1 zeigt den Ablauf eines einstündigen Motorentestzyklus gemäß CEC F-098-08.

A1) Spezielle Ausführungsformen

[0024] Spezielle Ausführungsformen der Erfindung sind:

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einem Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure,

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

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

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

(Da) Vinylestern,

(Db) Vinylethern,

(Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

(Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,

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

(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten

(Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,

(Dh) (Meth)acrylsäureamiden und

(Di) Allylaminen,

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, als Kraftstoff- oder Schmierstoffadditiv, insbesondere Dieselmotorenadditiv.

2. Verwendung nach der Ausführungsform 1 als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direktein-

spritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

3. Verwendung nach einer der Ausführungsformen als Additiv zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direktinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

4. Verwendung nach einer der Ausführungsformen als Additiv zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) bedingt durch K-, Zn-, Ca- und/oder Na-Ionen (so genannter K-, Zn-, Ca- bzw. Na-powerloss).

5. Verwendung nach einer der Ausführungsformen als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren.

6. Verwendung nach einer der Ausführungsformen als Dieseldieselkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder von Ventilkleben in direktinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen.

7. Verwendung nach einer der Ausführungsformen als Dieseldieselkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) bedingt durch Na-, Ca- und/oder K-Ionen (so genannte Na-, Ca- bzw. K- Seifen IDID).

8. Verwendung nach einer der Ausführungsformen als Dieseldieselkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) bedingt durch polymere Ablagerungen.

9. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Kraftstoff ausgewählt unter Dieseldieselkraftstoffen, Biodieseldieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.

Beschreibung des Copolymers

[0025] Bei dem Monomer (A) handelt es sich um mindestens eine, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau ein Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid. 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.

[0026] Beispiele für Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure (2-Methylenbutandisäure), Citraconsäure (2-Methylmaleinsäure), Glutaconsäure (Pent-2-en-1,5-dicarbonsäure), 2,3-Dimethylmaleinsäure, 2-Methylfumarsäure, 2,3-Dimethylfumarsäure, Methylenmalonsäure und Tetrahydrophthalsäure, bevorzugt um Maleinsäure und Fumarsäure und besonders bevorzugt um Maleinsäure und deren Anhydride.

[0027] Insbesondere handelt es sich bei dem Monomer (A) um Maleinsäureanhydrid.

[0028] 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.

[0029] Bevorzugt kann es sich bei den α -Olefinen um lineare oder verzweigte, bevorzugt lineare 1-Alkene handeln.

[0030] Beispiele dafür sind 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonodecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen, 1-Hexacosen, wovon 1- Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen und 1-Tetracosen, sowie deren Gemische bevorzugt werden.

[0031] Weitere Beispiele für α -Olefin (B) sind solche Olefine, bei denen es sich um Oligomere oder Polymere von C₂- bis C₁₂-Olefinen handelt, bevorzugt von C₃- bis C₁₀-Olefinen, besonders bevorzugt von C₄- bis C₆-Olefinen. Beispiele dafür sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, *iso*-Buten, Penten-Isomere sowie Hexen-Isomere, bevorzugt sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten und *iso*-Buten.

[0032] 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.

[0033] Zusätzlich zu dem Olefin (B) kann optional mindestens ein, bevorzugt ein bis vier, besonders bevorzugt ein bis drei, ganz besonders bevorzugt ein oder zwei und insbesondere genau ein weiteres, mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisendes, aliphatisches oder cycloaliphatisches Olefin (C), das ein anderes als (B) ist, in das erfindungsgemäße

Copolymer einpolymerisiert werden.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] Beispiele für cycloaliphatische Olefine (C) sind Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclodecen, Cyclododecen, α - oder β -Pinen und deren Gemische, Limonen und Norbornen.

[0037] 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.

[0038] 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-%.

[0039] Für die Herstellung solcher iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltender Oligomere oder Polymere eignen sich als Isobuten-Quelle sowohl Rein-Isobuten als auch Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C4-Raffinate, insbesondere "Raffinat 1", C4-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C4-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Ein C4-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Weitere geeignete Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise der Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder der Produktstrom aus einer Metathese-Einheit, welche in der Regel nach üblicher Aufreinigung und/oder Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Geeignete C4-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den genannten C4-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. So besteht Raffinat 1 in der Regel im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Isobuten, 10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, 10 bis 40 Gew.-% cis- und trans-2-Buten sowie 2 bis 35 Gew.-% Butanen; beim erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren verhalten sich die 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.

[0040] 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.

[0041] Das genannte Isobuten-haltige Monomergemisch kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen kommt. Es ist zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomergemisch entfernt.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] So weist beispielsweise ein 2:3-Gemisch aus Docosen und Tetradeceen einen gemittelten Wert für die Kohlenstoffatome von $0,4 \times 22 + 0,6 \times 14 = 17,2$ auf.

[0045] 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.

[0046] Das optionale Monomer (D) ist mindestens ein Monomer, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

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

15 **[0047]** Beispiele für Vinylester (Da) sind Vinylester von C₂- bis C₁₂-Carbonsäuren, bevorzugt Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpentanoat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, sowie Vinylester der Versatic-Säuren 5 bis 10, bevorzugt Vinylester von 2,2-Dimethylpropionsäure (Pivalinsäure, Versatic-Säure 5), 2,2-Dimethylbuttersäure (Neohexansäure, Versatic-Säure 6), 2,2-Dimethylpentansäure (Neoheptansäure, Versatic-Säure 7), 2,2-Dimethylhexansäure (Neooctansäure, Versatic-Säure 8), 2,2-Dimethylheptansäure (Neononansäure, Versatic-Säure 9) oder 2,2-Dimethyloctansäure (Neodecansäure, Versatic-Säure 10).

20 **[0048]** Beispiele für Vinylether (Db) sind Vinylether von C₁- bis C₁₂-Alkanolen, bevorzugt Vinylether von Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol) oder 2-Ethylhexanol.

25 **[0049]** Bevorzugte (Meth)acrylsäureester (Dc) sind (Meth)acrylsäureester von C₅- bis C₁₂-Alkanolen, bevorzugt von *n*-Pentanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol. Besonders bevorzugt sind Acrylsäurepentylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester, Acrylsäure-2-propylheptylester.

30 **[0050]** Beispiele für Monomere (Dd) sind Allylalkohole und Allylether von C₂- bis C₁₂-Alkanolen, bevorzugt Allylether von Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol) oder 2-Ethylhexanol.

[0051] Beispiele für Vinylverbindungen (De) von mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclen sind N-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol und N-Vinylmorpholin.

[0052] Bevorzugte Verbindungen (De) sind N-Vinylamide oder N-Vinyllactame:

35 **[0053]** Beispiele für N-Vinylamide oder N-Vinyllactame (De) sind N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

[0054] Beispiele für ethylenisch ungesättigte Aromaten (Df) sind Styrol und α -Methylstyrol.

[0055] Beispiele für α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrile (Dg) sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0056] Beispiele für (Meth)acrylsäureamide (Dh) sind Acrylamid und Methacrylamid.

40 **[0057]** Beispiele für Allylamine (Di) sind Allylamin, Dialkylallylamin und Trialkylallylammmonium halogenide.

[0058] Bevorzugte Monomere (D) sind (Da), (Db), (Dc), (De) und/oder (Df), besonders bevorzugt (Da), (Db) und/oder (Dc), ganz besonders bevorzugt (Da) und/oder (Dc) und insbesondere (Dc).

[0059] Das Einbauverhältnis der Monomere (A) und (B) sowie optional (C) sowie optional (D) im aus dem Reaktionsschritt (I) erhaltenen Copolymer ist in der Regel wie folgt:

45 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.

[0060] 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.

55 **[0061]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist zusätzlich zu Monomer (B) kein optionales Monomer (C) anwesend.

[0062] Der Anteil an einem oder mehreren der Monomere (D), soweit vorhanden, bezogen auf die Menge der Monomere (A), (B) sowie optional (C) (in Summe) beträgt in der Regel 5 bis 200 mol%, bevorzugt 10 bis 150 mol%, besonders bevorzugt 15 bis 100 mol%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 50 mol% und insbesondere 0 bis 25 mol%.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform ist kein optionales Monomer (D) anwesend.

[0064] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das Copolymer aus den Monomeren (A) und (B).

[0065] In einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) können die im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten teilweise hydrolysiert werden. Bevorzugt werden im Reaktionsschritt (II) Anhydridfunktionalitäten hydrolysiert und Carbonsäureesterfunktionalitäten im wesentlichen intakt gelassen.

[0066] Erfindungsgemäß bleiben mehr als 90% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt, bevorzugt mindestens 92%, besonders bevorzugt mindestens 94%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95%, insbesondere mindestens 97% und speziell mindestens 98%.

[0067] Es ist möglich, daß bis zu 99,9% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, bevorzugt bis zu 99,8%, besonders bevorzugt bis zu 99,7%, ganz besonders bevorzugt bis zu 99,5% und insbesondere bis zu 99%.

[0068] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Reaktionsschritt (II) nicht durchlaufen, so daß 100% der im aus Reaktionsschritt (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten intakt bleiben.

[0069] Für eine Hydrolyse wird bezogen auf die enthaltenen Anhydridfunktionalitäten die Menge Wasser hinzugegeben, die dem gewünschten Hydrolysegrad entspricht und das aus (I) erhaltene Copolymer in Gegenwart des zugegebenen Wassers erwärmt. In der Regel ist dafür eine Temperatur von vorzugsweise 20 bis 150° C ausreichend, bevorzugt 60 bis 100° C. Falls erforderlich kann die Reaktion unter Druck durchgeführt werden, um das Entweichen von Wasser zu verhindern. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden in der Regel selektiv die Anhydridfunktionalitäten im Copolymer umgesetzt, wohingegen etwaige im Copolymer enthaltene Carbonsäureesterfunktionalitäten nicht oder zumindest nur untergeordnet reagieren.

[0070] Sollten die aus Schritt (II) erhaltenen Copolymere noch Reste von Säureanionen enthalten, so kann es bevorzugt sein, diese Säureanionen mit Hilfe eines Ionentauschers aus dem Copolymer zu entfernen und bevorzugt gegen Hydroxidionen oder Carboxylationen, besonders bevorzugt Hydroxidionen auszutauschen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die im Copolymer enthaltenen Säureanionen Halogenide, schwefelhaltig oder stickstoffhaltig sind. Das aus Reaktionsschritt (II) erhaltene Copolymer weist in der Regel ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 0,5 bis 20 kDa auf, bevorzugt 0,6 bis 15, besonders bevorzugt 0,7 bis 7, ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 und insbesondere 1,5 bis 54 kDa auf (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

[0071] Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n beträgt zumeist von 0,5 bis 10 kDa, bevorzugt 0,6 bis 5, besonders bevorzugt 0,7 bis 4, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 kDa auf (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

[0072] Die Polydispersität beträgt in der Regel von 1 bis 10, bevorzugt von 1,1 bis 8, besonders bevorzugt von 1,2 bis 7, ganz besonders bevorzugt von 1,3 bis 5 und insbesondere von 1,5 bis 3.

[0073] Der Gehalt an freien Säuregruppen im Copolymer nach Durchlaufen des Reaktionsschrittes (II) beträgt bevorzugt 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.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere einen hohen Anteil an benachbarten Carbonsäuregruppen, was durch eine Messung der Adjazenz (engl. Adjacency) bestimmt wird. Dazu wird eine Probe des Copolymers für eine Dauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von 290° C zwischen zwei Teflonfolien getempert und an einer blasenfreien Stelle ein FTIR Spektrum aufgenommen. Von den erhaltenen Spektren wird das IR-Spektrum von Teflon subtrahiert, die Schichtdicke bestimmt und der Gehalt an cyclischem Anhydrid bestimmt.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Adjazenz mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 15%, besonders bevorzugt mindestens 20%, ganz besonders bevorzugt mindestens 25% und insbesondere mindestens 30%.

Verwendung

[0076] Der mit dem erfindungsgemäßen Copolymer additivierte Kraftstoff ist ein Ottokraftstoff oder insbesondere ein Mitteldestillat-Kraftstoff, vor allem ein Dieselmotorkraftstoff.

[0077] Der Kraftstoff kann weitere übliche Additive zur Wirksamkeitsverbesserung und/oder Verschleißunterdrückung enthalten.

[0078] Häufig werden die beschriebenen Copolymere in Form von Kraftstoffadditivgemischen eingesetzt, zusammen mit üblichen Additiven:

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

[0079] Demgemäß ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

EP 3 322 775 B1

(A) mindestens einem Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure,

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

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

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

10 (Db) Vinylethern,

(Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

(Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,

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

(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten

(Dg) α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrilen,

(Dh) (Meth)acrylsäureamiden und

(Di) Allylaminen,

20 gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, in Additivpaketen, enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Detergenz-Additiven, Trägerölen, Kaltfließverbesserern, Schmierfähigkeitsverbesserern (Lubricity Improver), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Copolymere, Demulgatoren, Dehazern, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserern, Verbrennungsverbesserern, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatika, Metalloce-
- 25 nene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffen und Lösungsmitteln, zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkt einspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen und/oder zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) in direkt einspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.
- 30

[0080] Im Falle von Ottokraftstoffen sind dies vor allem Schmierfähigkeitsverbesserer (Friction Modifier), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Copolymere, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

35

[0081] Demgemäß ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- 40 - in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

(A) mindestens einem Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure,

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

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

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

50 (Da) Vinylestern,

(Db) Vinylethern,

(Dc) (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen,

55 (Dd) Allylalkoholen oder deren Ether,

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

(Df) ethylenisch ungesättigte Aromaten

EP 3 322 775 B1

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

5 gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, in Additivpaketen, enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schmierfähigkeitsverbesserern (Friction Modifier), andere Korrosionsinhibitoren als die beschriebenen Copolymere, Demulgatoren, Dehazern, Antischaummitteln, Verbrennungsverbesserern, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatika, Metalloccenen, Metalldeaktivatoren, Farbstoffen und Lösungsmitteln, zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren.

15 **[0082]** Typische Beispiele geeigneter Co-Additive sind im folgenden Abschnitt aufgeführt:
B1) Detergenz-Additive

[0083] Vorzugsweise handelt es sich bei den üblichen Detergenz-Additiven um amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung besitzen, die ausgewählt ist unter:

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

25 (Db) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

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

30 (Dd) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(De) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

35 (Df) Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(Dg) Carbonsäureestergruppen;

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

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

45 **[0084]** Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergenz-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, vorzugsweise von 113 bis 10.000, besonders bevorzugt von 300 bis 5.000, stärker bevorzugt von 300 bis 3.000, noch stärker bevorzugt von 500 bis 2.500 und insbesondere von 700 bis 2.500, vor allem von 800 bis 1.500. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren insbesondere Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von vorzugsweise jeweils 300 bis 5.000, besonders bevorzugt 300 bis 3.000, stärker bevorzugt 500 bis 2.500 noch stärker bevorzugt 700 bis 2.500 und insbesondere 800 bis 1.500 in Betracht.

[0085] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergenz-Additiven seien die folgenden genannt:

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

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

[0086] Weitere besondere Monoaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A 97/03946 beschrieben sind.

[0087] Weitere besondere Monoaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

[0088] Nitrogruppen (Db), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A96/03367 und in der WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α,β -Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobuten) dar.

[0089] Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (Dc) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in der EP-A 476 485 beschrieben sind.

[0090] Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (Dd) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C_2 - bis C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20.000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)-butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0091] Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (De) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)buten-aminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0092] Polyoxy- C_2 - C_4 -alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - bis C_{30} -alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkylcyclo-hexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Iso-tridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0093] Carbonsäureestergruppen (Dg) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mo-no-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 100°C , wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

[0094] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder insbesondere Imidogruppen (Dh) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n =$ vorzugsweise 300 bis 5000, besonders bevorzugt 300 bis 3000, stärker bevorzugt 500 bis 2500, noch stärker bevorzugt 700 bis 2500 und insbesondere 800 bis 1500, mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg in einer En-Reaktion oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido-

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

[0095] In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 2012/004300, dort bevorzugt Seite 5, Zeile 18 bis Seite 33, Zeile 5, besonders bevorzugt des Herstellungsbeispiels 1, was hiermit jeweils durch Bezugnahme ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

[0096] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in der unveröffentlichten Internationalen Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2014/061834 und dem Einreichdatum 6. Juni 2014, dort bevorzugt Seite 5, Zeile 21 bis Seite 47, Zeile 34, besonders bevorzugt der Herstellungsbeispiele 1 bis 17.

[0097] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 11/95819 A1, dort bevorzugt Seite 4, Zeile 5 bis Seite 13, Zeile 26, besonders bevorzugt Herstellungsbeispiel 2.

[0098] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 11/110860 A1, dort bevorzugt Seite 4, Zeile 7 bis Seite 16, Zeile 26, besonders bevorzugt der Herstellungsbeispiele 8, 9, 11 und 13.

[0099] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 06/135881 A2, dort bevorzugt Seite 5, Zeile 14 bis Seite 12, Zeile 14, besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 4.

[0100] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 10/132259 A1, dort bevorzugt Seite 3, Zeile 29 bis Seite 10, Zeile 21, besonders bevorzugt Beispiel 3.

[0101] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 08/060888 A2, dort bevorzugt Seite 6, Zeile 15 bis Seite 14, Zeile 29, besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 4.

[0102] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in GB 2496514 A, dort bevorzugt Absätze [00012] bis [00039], besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 3.

[0103] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden mit quaternisierten Verbindungen, wie beschrieben in WO 2013 070503 A1, dort bevorzugt Absätze [00011] bis [00039], besonders bevorzugt Beispiele 1 bis 5.

[0104] Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (Di) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die Polyisobutenyl-substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

[0105] Dem Kraftstoff können ein oder mehrere der genannten Detergenz-Additive in solch einer Menge zugegeben werden, dass die Dosierrate an diesen Detergenz-Additiven vorzugsweise 25 bis 2500 Gew.-ppm, insbesondere 75 bis 1500 Gew.-ppm, vor allem 150 bis 1000 Gew.-ppm, beträgt. B2) Trägeröle

[0106] Mitverwendete Trägeröle können mineralischer oder synthetischer Natur sein. Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 bis 2000, aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500 ° C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

[0107] Beispiele für geeignete synthetische Trägeröle sind Polyolefine (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)ester, (Poly)alkoxyate, Polyether, aliphatische Polyetheramine, alkylphenolgestartete Polyether, alkylphenolge-

startete Polyetheramine und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

[0108] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0109] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - bis C_{30} -alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkyl-cyclohexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Amino-gruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und der US-A 4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly- C_2 - bis C_6 -Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0110] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 Kohlenstoffatomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Iso-tridecanols, z. B. Di-(n- oder Isotridecyl)phthalat.

[0111] Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise in der DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, EP-A 452 328 und der EP-A 548 617 beschrieben.

[0112] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, vorzugsweise etwa 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 30 C_3 - bis C_6 -Alkylenoxideinheiten, z. B. Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und Isobutylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon, pro Alkoholmolekül. Nichtli-mitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkylsubstituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C_6 - bis C_{18} -Alkylrest steht. Als besondere Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. Besonders bevorzugte alkoholgestartete Polyether sind die Umsetzungsprodukte (Polyveretherungsprodukte) von einwertigen aliphatischen C_6 - bis C_{18} -Alkoholen mit C_3 - bis C_6 -Alkylenoxiden. Beispiele für einwertige aliphatische C_6 - C_{18} -Alkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethyl-hexanol, Nonylalkohol, Decanol, 3-Propylheptanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol und deren Konstitutions- und Stellungsisomere. Die Alkohole können sowohl in Form der reinen Isomere als auch in Form technischer Gemische eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Alkohol ist Tridecanol. Beispiele für C_3 - bis C_6 -Alkylenoxide sind Propylenoxid, wie 1,2-Propylen-oxid, Butylenoxid, wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Tetrahydrofuran, Pentylenoxid und Hexylenoxid. Besonders bevorzugt sind hierunter C_3 - bis C_4 -Alkylenoxide, d.h. Propylenoxid wie 1,2-Propylenoxid und Butylenoxid wie 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Speziell verwendet man Butylenoxid.

[0113] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A 10 102 913 beschrieben sind.

[0114] Besondere Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei die zuvor beschriebenen alkoholgestarteten Polyether besonders bevorzugt sind.

[0115] Das Trägeröl bzw. das Gemisch verschiedener Trägeröle wird dem Kraftstoff in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 100 Gew.-ppm zugesetzt.

B3) Kaltfließverbesserer

[0116] Geeignete Kaltfließverbesserer sind im Prinzip alle organischen Verbindungen, welche in der Lage sind, das Fließverhalten von Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieseldieselkraftstoffen in der Kälte zu verbessern. Zweckmäßigerweise müssen sie eine ausreichende Öllöslichkeit aufweisen. Insbesondere kommen hierfür die üblicherweise bei Mitteldestillaten aus fossilem Ursprung, also bei üblichen mineralischen Dieseldieselkraftstoffen, eingesetzten Kaltfließverbesserer ("middle distillate flow improvers", "MDFI") in Betracht. Jedoch können auch organische Verbindungen verwendet werden, die beim Einsatz in üblichen Dieseldieselkraftstoffen zum Teil oder überwiegend die Eigenschaften eines Wax Anti-Settling Additivs ("WASA") aufweisen. Auch können sie zum Teil oder überwiegend als Nukleatoren wirken. Es können aber auch Mischungen aus als MDFI wirksamen und/oder als WASA wirksamen und/oder als Nukleatoren wirksamen organischen Verbindungen eingesetzt werden.

[0117] Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

(K1) Copolymeren eines C_2 - bis C_{40} -Olefins mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;

- (K2) Kammpolymeren;
 (K3) Polyoxyalkylenen;
 (K4) polaren Stickstoffverbindungen;
 (K5) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten; und
 (K6) Poly(meth)acrylsäureestern.

[0118] Es können sowohl Mischungen verschiedener Vertreter aus einer der jeweiligen Klassen (K1) bis (K6) als auch Mischungen von Vertretern aus verschiedenen Klassen (K1) bis (K6) eingesetzt werden.

[0119] Geeignete C₂- bis C₄₀-Olefin-Monomere für die Copolymeren der Klasse (K1) sind beispielsweise solche mit 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal (α -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α -Olefine, besonders bevorzugt α -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und vor allem Ethylen.

[0120] Bei den Copolymeren der Klasse (K1) ist das wenigstens eine weitere ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Carbonsäurealkenylestern, (Meth)Acrylsäureestern und weiteren Olefinen.

[0121] Werden weitere Olefine mit einpolymerisiert, sind dies vorzugsweise höhermolekulare als das oben genannte C₂- bis C₄₀-Olefin-Basismonomere. Setzt man beispielsweise als Olefin-Basismonomer Ethylen oder Propen ein, eignen sich als weitere Olefine insbesondere C₁₀- bis C₄₀- α -Olefine. Weitere Olefine werden in den meisten Fällen nur dann mit einpolymerisiert, wenn auch Monomere mit Carbonsäureester-Funktionen eingesetzt werden.

[0122] Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit C₁-bis C₂₀-Alkanolen, insbesondere C₁- bis C₁₀-Alkanolen, vor allem mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol sowie Strukturisomeren hiervon.

[0123] Geeignete Carbonsäurealkenylester sind beispielsweise C₂- bis C₁₄-Alkenylester, z.B. die Vinyl- und Propenylester, von Carbonsäuren mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der α -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das α -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

[0124] Beispiele für geeignete Carbonsäurealkenylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenylester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Carbonsäurealkenylester ist Vinylacetat; typische hieraus resultierende Copolymere der Gruppe (K1) sind die mit am häufigsten eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymere ("EVA").

[0125] Besonders vorteilhaft einsetzbare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und ihre Herstellung sind in der WO 99/29748 beschrieben.

[0126] Als Copolymere der Klasse (K1) sind auch solche geeignet, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Carbonsäurealkenylester einpolymerisiert enthalten, wobei diese sich in der Alkenylfunktion und/oder in der Carbonsäuregruppe unterscheiden. Ebenfalls geeignet sind Copolymere, die neben dem/den Carbonsäurealkenylester(n) wenigstens ein Olefin und/oder wenigstens ein (Meth)Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten.

[0127] Auch Terpolymere aus einem C₂- bis C₄₀- α -Olefin, einem C₁- bis C₂₀-Alkylester einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und einem C₂- bis C₁₄-Alkenylester einer gesättigten Monocarbonsäure mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen sind als Copolymere der Klasse (K1) geeignet. Derartige Terpolymere sind in der WO 2005/054314 beschrieben. Ein typisches derartiges Terpolymer ist aus Ethylen, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Vinylacetat aufgebaut.

[0128] Das wenigstens eine oder die weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren sind in den Copolymeren der Klasse (K1) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 45 Gew.-% und vor allem von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert. Der gewichtsmäßige Hauptanteil der Monomereinheiten in den Copolymeren der Klasse (K1) stammt somit in der Regel aus den C₂- bis C₄₀-Basis-Olefinen.

[0129] Die Copolymere der Klasse (K1) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10.000 und insbesondere von 1000 bis 8000 auf.

[0130] Typische Kammpolymere der Komponente (K2) sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem α -Olefin oder einem ungesättigten Ester wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung der Anhydrid- bzw. Säurefunktion mit einem Alkohol mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen erhältlich. Weitere geeignete Kammpolymere sind Copolymere von α -Olefinen und veresterten Comonomeren, beispielsweise veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid oder veresterte Copolymere von Styrol und Fumarsäure. Geeignete Kammpolymere können auch Polyfumarate oder Polymaleinate sein. Außerdem sind Homo- und Copolymere von Vinylethern geeignete Kammpolymere. Als Kom-

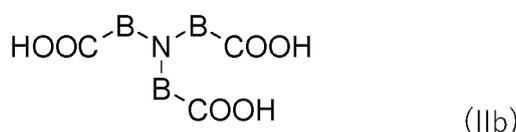
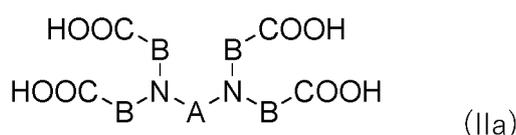
ponente der Klasse (K2) geeignete Kammpolymere sind beispielsweise auch solche, die in der WO 2004/035715 und in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974)" beschrieben sind. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet.

[0131] Als Komponente der Klasse (K3) geeignete Polyoxyalkylene sind beispielsweise Polyoxyalkylenester, Polyoxalyklylenether, gemischte Polyoxyalkylenesterether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten diese Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 5000. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 061 895 sowie in der US 4 491 455 beschrieben. Besondere Polyoxyalkylenverbindungen basieren auf Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Weiterhin sind Polyoxyalkylenmono- und -diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure geeignet.

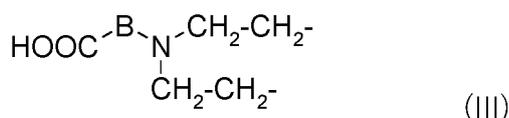
[0132] Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel $>NR^7$, worin R^7 für einen C_8 - bis C_{40} -Kohlenwasserstoffrest steht. Die Stickstoffsubstituenten können auch quaternisiert, das heißt in kationischer Form, vorliegen. Beispiele für solche Stickstoffverbindungen sind Ammoniumsalze und/oder Amide, die durch die Umsetzung wenigstens eines mit wenigstens einem Kohlenwasserstoffrest substituierten Amins mit einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carboxylgruppen bzw. mit einem geeignetem Derivat davon erhältlich sind. Vorzugsweise enthalten die Amine wenigstens einen linearen C_8 - bis C_{40} -Alkylrest. Zur Herstellung der genannten polaren Stickstoffverbindungen geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin und die höheren linearen Homologen, hierzu geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin und Methylbehenylamin. Geeignet sind hierzu auch Amingemische, insbesondere großtechnisch zugängliche Amingemische wie Fettamine oder hydrierte Tallamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, im Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden. Für die Umsetzung geeignete Säuren sind beispielsweise Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Bernsteinsäuren.

[0133] Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) mit primären oder sekundären Aminen. Die diesem Umsetzungsprodukt zugrundeliegenden mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) enthalten vorzugsweise wenigstens 3 Carboxylgruppen, insbesondere 3 bis 12, vor allem 3 bis 5 Carboxylgruppen. Die Carbonsäure-Einheiten in den Polycarbonsäuren weisen vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf, insbesondere sind es Essigsäure-Einheiten. Die Carbonsäure-Einheiten sind in geeigneter Weise zu den Polycarbonsäuren verknüpft, meist über ein oder mehrere Kohlenstoff- und/oder Stickstoffatome. Vorzugsweise sind sie an tertiäre Stickstoffatome angebunden, die im Falle mehrerer Stickstoffatome über Kohlenwasserstoffketten verbunden sind.

[0134] Vorzugsweise ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt auf Basis von mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly(C_2 - bis C_{20} -Carbonsäuren) der allgemeinen Formel IIa oder IIb



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



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

EP 3 322 775 B1

[0135] Weiterhin ist das bevorzugte öllösliche Umsetzungsprodukt der Komponente (K4), insbesondere das der allgemeinen Formel Ia oder Ib, ein Amid, ein Amidammoniumsalz oder ein Ammoniumsalz, in dem keine, eine oder mehrere Carbonsäuregruppen in Amidgruppen übergeführt sind.

[0136] Geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₆-Alkylengruppen der Variablen A sind beispielsweise 1,1-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,5-Pentylen, 2-Methyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,6-Hexylen (Hexamethylen) und insbesondere 1,2-Ethylen. Vorzugsweise umfasst die Variable A 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatome.

[0137] C₁- bis C₁₉-Alkylengruppen der Variablen B sind vor beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, Tetradecamethylen, Hexadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und insbesondere Methylen. Vorzugsweise umfasst die Variable B 1 bis 10, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

[0138] Die primären und sekundären Amine als Umsetzungspartner für die Polycarbonsäuren zur Bildung der Komponente (K4) sind üblicherweise Monoamine, insbesondere aliphatische Monoamine. Diese primären und sekundären Amine können aus einer Vielzahl von Aminen ausgewählt sein, die - gegebenenfalls miteinander verbundene - Kohlenwasserstoffreste tragen.

[0139] Meist sind diese den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (K4) zugrundeliegenden Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel HN(R⁸)₂ auf, in der die beiden Variablen R⁸ unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C₁₀- bis C₃₀-Alkylreste, insbesondere C₁₄- bis C₂₄-Alkylreste bedeuten. Diese längerkettigen Alkylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäuren bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R⁸ gleich.

[0140] Die genannten sekundären Amine können mittels Amidstrukturen oder in Form der Ammoniumsalze an die Polycarbonsäuren gebunden sein, auch kann nur ein Teil als Amidstrukturen und ein anderer Teil als Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen nur wenige oder keine freien Säuregruppen vor. Vorzugsweise liegen die öllöslichen Umsetzungsprodukte der Komponente (K4) vollständig in Form der Amidstrukturen vor.

[0141] Typische Beispiele für derartige Komponenten (K4) sind Umsetzungsprodukte der Nitrilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure mit jeweils 0,5 bis 1,5 Mol pro Carboxylgruppe, insbesondere 0,8 bis 1,2 Mol pro Carboxylgruppe, Dioleylamin, Dipalmitinamin, Dikokosfettamin, Distearylamin, Dibehenylamin oder insbesondere Ditalgfettamin. Eine besonders bevorzugte Komponente (K4) ist das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol hydriertem Ditalgfettamin.

[0142] Als weitere typische Beispiele für die Komponente (K4) seien die N,N-Dialkylammoniumsalze von 2-N',N'-Dialkylamidobenzoaten, beispielsweise das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol Ditalgfettamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann, und das Reaktionsprodukt von 1 Mol eines Alkenylspirobis lactons mit 2 Mol eines Dialkylamins, beispielsweise Ditalgfettamin und/oder Talgfettamin, wobei die beiden letzteren hydriert oder nicht hydriert sein können, genannt.

[0143] Weitere typische Strukturtypen für die Komponente der Klasse (K4) sind cyclische Verbindungen mit tertiären Aminogruppen oder Kondensate langkettiger primärer oder sekundärer Amine mit carbonsäurehaltigen Polymeren, wie sie in der WO 93/18115 beschrieben sind. Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K5) geeignete Sulfo-carbonsäuren, Sulfonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise die öllöslichen Carbonsäureamide und Carbonsäureester von ortho-Sulfobenzoesäure, in denen die Sulfonsäurefunktion als Sulfonat mit alkylsubstituierten Ammoniumkationen vorliegt, wie sie in der EP-A 261 957 beschrieben werden.

[0144] Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K6) geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth)Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50.000 bis 500.000. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten C₁₄- und C₁₅-Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

[0145] Dem Mitteldestillat-Kraftstoff bzw. Dieselmkraftstoff wird der Kaltfließverbesserer bzw. das Gemisch verschiedener Kaltfließverbesserer in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm, zugegeben.

B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

[0146] Geeignete Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver bzw. Friction Modifier) basieren üblicherweise auf Fettsäuren oder Fettsäureestern. Typische Beispiele sind Tallölfettsäure, wie beispielsweise in der WO 98/004656

EP 3 322 775 B1

beschrieben, und Glycerinmonooleat. Auch die in der US 6 743 266 B2 beschriebenen Reaktionsprodukte aus natürlichen oder synthetischen Ölen, beispielsweise Triglyceriden, und Alkanolaminen sind als solche Schmierfähigkeitsverbesserer geeignet.

5 B5) Andere Korrosionsinhibitoren als das beschriebene Copolymer

10 **[0147]** Geeignete Korrosionsinhibitoren sind z.B. Bernsteinsäureester, vor allem mit Polyolen, Fettsäurederivate, z.B. Ölsäureester, oligomerisierte Fettsäuren, substituierte Ethanol-amine und Produkte, die unter dem Handelsnamen RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Deutschland), Irgacor® L12 (BASF SE) oder HiTEC 536 (Ethyl Corporation) vertrieben werden.

B6) Demulgatoren

15 **[0148]** Geeignete Demulgatoren sind z.B. die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkyl-substituier-ten Phenol- und Naphthalinsulfonaten und die Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, außerdem neutrale Verbindungen wie Alkoholalkoxylate, z.B. Alkoholethoxylate, Phenolalkoxylate, z.B. tert-Butylphenolethoxylat oder tert-Pentylphenolethoxylat, Fettsäuren, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), z.B. auch in Form von EO/PO-Blockcopolymeren, Polyethylenimine oder auch Polysiloxane.

20 B7) Dehazer

[0149] Geeignete Dehazer sind z.B. alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte NALCO 7D07 (Nalco) und TOLAD 2683 (Petrolite).

25 B8) Antischaummittel

30 **[0150]** Geeignete Antischaummittel sind z.B. Polyether-modifizierte Polysiloxane, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) und RHODOSIL (Rhône Poulenc).

B9) Cetanzahlverbesserer

35 **[0151]** Geeignete Cetanzahlverbesserer sind z.B. aliphatische Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat und Cyclohexylnitrat sowie Peroxide wie Di-tert-butylperoxid.

B10) Antioxidantien

40 **[0152]** Geeignete Antioxidantien sind z.B. substituierte Phenole, wie 2,6-Di-tert.-butylphenol und 6-Di-tert.-butyl-3-methylphenol sowie Phenylendiamine wie N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin.

B11) Metalldeaktivatoren

[0153] Geeignete Metalldeaktivatoren sind z.B. Salicylsäurederivate wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propandiamin.

45 B12) Lösungsmittel

50 **[0154]** Geeignete sind z.B. unpolare organische Lösungsmittel wie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylole, "white spirit" und Produkte, die unter dem Handelsnamen SHELLSOL (Royal Dutch/Shell Group) und EXXSOL (ExxonMobil) vertrieben werden, sowie polare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie 2-Ethylhexanol, Decanol und Isotridecanol. Derartige Lösungsmittel gelangen meist zusammen mit den vorgenannten Additiven und Co-Additiven, die sie zur besseren Handhabung lösen oder verdünnen sollen, in den Dieselmotoren.

C) Kraftstoffe

55 **[0155]** Das erfindungsgemäße Additiv eignet sich in hervorragender Weise als Kraftstoffzusatz und kann im Prinzip in jeglichen Kraftstoffen eingesetzt werden. Es bewirkt eine ganze Reihe von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Kraftstoffen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv in Mitteldestillat-Kraftstoffen, insbesondere Dieselmotoren, eingesetzt.

[0156] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Kraftstoffe, insbesondere Mitteldestillat-Kraftstoffe, mit einem als Zusatzstoff zur Erzielung von vorteilhaften Effekten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren, beispielsweise von Dieselmotoren, insbesondere von direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen, wirksamen Gehalt an dem erfindungsgemäßen quaternisierten Additiv. Dieser wirksame Gehalt (Dosierate) liegt in der Regel bei 10 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise bei 20 bis 1500 Gew.-ppm, insbesondere bei 25 bis 1000 Gew.-ppm, vor allem bei 30 bis 750 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Kraftstoff.

[0157] Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft im Prinzip jegliche Kraftstoffe, bevorzugt Diesel- und Ottokraftstoffe.

[0158] Bei Mitteldestillat-Kraftstoffen wie Dieselmotoren oder Heizölen handelt es sich vorzugsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400° C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360° C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch so genannte "Ultra Low Sulfur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345° C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285° C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen mineralischen Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselmotoren sind auch solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ["gas to liquid" (GTL)-Kraftstoffe] oder durch Biomasse-Verflüssigung ["biomass to liquid" (BTL)-Kraftstoffe] erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Mitteldestillat-Kraftstoffe bzw. Dieselmotoren mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0159] Die Qualitäten der Heizöle und Dieselmotoren 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.).

[0160] Die erfindungsgemäße Verwendung in Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, betrifft auch Mischungen aus solchen Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen (Biodiesel). Derartige Mischungen werden von dem Begriff "Mitteldestillat-Kraftstoff" umfasst. Sie sind handelsüblich und enthalten meist die Biobrennstofföle in untergeordneten Mengen, typischerweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mitteldestillat fossilen, pflanzlichem oder tierischen Ursprungs und Biobrennstofföl.

[0161] Biobrennstofföle basieren in der Regel auf Fettsäureestern, vorzugsweise im wesentlichen auf Alkylester von Fettsäuren, die sich von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten ableiten. Unter Alkylestern werden üblicherweise Niedrigalkylester, insbesondere C₁-bis C₄-Alkylester, verstanden, die durch Umesterung der in pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten vorkommenden Glyceride, insbesondere Triglyceride, mittels Niedrigalkoholen, beispielsweise Ethanol oder vor allem Methanol ("FAME"), erhältlich sind. Typische Niedrigalkylester auf Basis von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, die als Biobrennstofföl oder Komponenten hierfür Verwendung finden, sind beispielsweise Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

[0162] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mitteldestillat-Kraftstoffen bzw. Dieselmotoren um solche mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel.

[0163] Als Ottokraftstoffe kommen alle handelsüblichen Ottokraftstoffzusammensetzungen in Betracht. Als typischer Vertreter soll hier der marktübliche Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 genannt werden. Weiterhin sind auch Ottokraftstoffzusammensetzungen der Spezifikation gemäß WO 00/47698 mögliche Einsatzgebiete für die vorliegende Erfindung.

[0164] Das erfindungsgemäße quaternisierte Additiv eignet sich insbesondere als Kraftstoffzusatz in Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere in Dieselmotoren, zur Überwindung der eingangs geschilderten Probleme bei direkteinspritzenden Dieselmotoren, vor allem bei solchen mit Common-Rail-Einspritzsystemen.

[0165] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Insbesondere die im Folgenden genannten Testmethoden sind Teil der allgemeinen Offenbarung der Anmeldung und nicht auf die konkreten Ausführungsbeispiele beschränkt.

Experimenteller Teil:

A. Analytik

GPC-Analytik

[0166] Wenn nicht anders angegeben wurde das massenmittlere Mw und zahlenmittlere Molekulargewicht Mn der Copolymere mittels Gel-Permeations-Chromatographie gemessen (GPC). GPC-Trennung erfolgte über zwei PLge Mixed B-Säulen (Agilent) in Tetrahydrofuran bei 35 ° C. Die Kalibrierung erfolgte mittels eines engverteilten Polystyrolstandards (Firma PSS, Deutschland) mit Molekulargewicht 162-50400 Da. Hexylbenzol wurde als Marker für niedriges Molekulargewicht verwendet.

B. Herstellungsbeispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift

- 5 **[0167]** In einem Reaktor mit Ankerrührer wurde das Olefin oder die Mischung aus Olefinen mit oder ohne Lösungsmittel (als Massepolymerisation) vorgelegt. Die Mischung wurde unter einem Stickstoffstrom und unter Rühren auf die angegebene Temperatur erhitzt. Hierzu gab man den angegebenen Radikalstarter (optional im gleichen Lösungsmittel verdünnt) und geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (1 Äquivalent bezogen auf Olefinmonomer). Der Reaktionsansatz wurde bei gleicher Temperatur für die angegebene Reaktionszeit gerührt und dann abgekühlt.
- 10 **[0168]** Falls eine Hydrolyse erwünscht ist, wurde anschließend in der angegebenen Menge Wasser zugegeben und entweder bei 95° C, 10-14 h oder unter Druck bei 110° C 3 h gerührt.

Synthesebeispiel 1

- 15 **[0169]** In einem 2 L Glasreaktor mit Ankerrührer wurden eine Mischung aus C₂₀-C₂₄ Olefinen (363,2 g, Durchschnittsmolmasse 296 g/mol) und Solvesso 150 (231,5 g, DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf) vorgelegt. Die Mischung wurde im Stickstoffstrom und unter Rühren auf 160 ° C erhitzt. Hierzu gab man innerhalb 5 h eine Lösung von di-tertButylperoxid (29,6 g, Fa. Akzo Nobel) in Solvesso 150 (260,5 g) und geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (120,3 g). Der Reaktionsansatz wurde 1 h bei 160 ° C gerührt und dann abgekühlt. Der Wirkstoffgehalt betrug etwa 40%.
- 20 **[0170]** Das GPC (in THF) ergab für das Copolymer ein Mn = 1210 g/mol, Mw = 2330 g/mol, was einer Dispersität von 1,9 entspricht.

Synthesebeispiel 2 (Vergleich, Beispiel 3 der PCT/EP2014/076622)

- 25 **[0171]** Dem Produkt aus Synthesebeispiel 1 wurde bei einer Temperatur von 95 ° C Wasser (19,9 g) innerhalb 3 h zugegeben und anschließend 11 h weiter gerührt. Die Säurezahl betrug 104 mg KOH/ g.

C. Anwendungsbeispiele

30 Anwendungsbeispiel 1: DW10 Na soap IDID test (clean-up)

- [0172]** Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf die Performance von direkteinspritzenden Dieselmotoren wurde als weitere Testmethode der IDID-Motorentest, bei dem die Abgastemperaturen der Zylinder am Zylinderausgang beim Kaltstart des DW10-Motors bestimmt wurden. Verwendet wurde ein direkteinspritzender Dieselmotor mit Common-Rail-System des Herstellers Peugeot gemäß Testmethoden CEC F-098-08. Als Kraftstoff wurde ein handelsüblicher B7 Dieselmotorkraftstoff gemäß EN 590 der Fa. Aral eingesetzt. Diesem wurden zur künstlichen Anregung der Bildung von Ablagerungen jeweils 1 Gew.-ppm Natriumnaphthenat sowie 20 Gew.-ppm Dodecenylnbernsteinsäure zugesetzt.
- 35 **[0173]** Ähnlich wie das Verfahren CEC F-98 -08 wird die Motorleistung während des Tests gemessen. Der Test bestand aus zwei Teilen:

40 I. Dirty-up:

Der Test wurde ohne Zusatz von Verbindungen gemäß dieser Erfindung durchgeführt. Der Test wurde auf 8 Stunden verkürzt, das CEC F-98 -08 Verfahren wurde ohne Zusatz von Zn, jedoch unter Zugabe von Natriumnaphthenat und Dodecenylnbernsteinsäure durchgeführt. Wenn signifikante Abweichungen von Abgastemperaturen beobachtet wurden, wurde die Prüfung vor Erreichen der 8 Stunden-Marke angehalten, um Motorschäden zu vermeiden. Nach dem dirty up- Lauf, ließ man den Motor abkühlen und danach wurde erneut gestartet und im Leerlauf 10 Minuten betrieben. Während dieser 10 Minuten wurde der Motor aufgewärmt. Die Abgastemperatur von jedem Zylinder wurde aufgezeichnet. Je geringer die Unterschiede zwischen den ermittelten Abgas-Temperaturen sind, um so niedriger ist die Menge an gebildeten IDID.

45

50

Es wurden jeweils die Abgastemperaturen der 4 Zylinder ("Z1" bis "Z4") an den Zylinderausgängen nach 0 Minuten ("90") und nach 10 Minuten ("910") gemessen. Die Ergebnisse der Abgastemperatur-Messungen mit Durchschnittswerten ("Δ") und den größten Abweichungen von Δ nach unten ("-") und oben ("+") für die beiden Testläufe sind in der folgenden Übersicht zusammengefasst.

55

II. Clean-up:

EP 3 322 775 B1

Der Test wurde auf 8 Stunden verkürzt, das CEC F-98 -08 Verfahren wurde ohne Zusatz von Zn durchgeführt. Es wurden jedoch jeweils 1 Gew.-ppm Natriumnaphthenat sowie 20 Gew.-ppm Dodecenybernsteinsäure sowie eine erfindungsgemäße Verbindung zugesetzt, und die Motorenleistung bestimmt.

5 **[0174]** Nach dem clean up wurde der Motor abgekühlt und erneut gestartet. Die Abgastemperatur von jedem Zylinder wurde aufgezeichnet. Je geringer die Unterschiede zwischen den ermittelten Abgas-Temperaturen sind, um so niedriger ist die Menge an gebildeten IDID.

10 **[0175]** Es wurden jeweils die Abgastemperaturen der 4 Zylinder ("Z1" bis "Z4") an den Zylinderausgängen nach 0 Minuten ("90") und nach 10 Minuten ("910") gemessen. Die Ergebnisse der Abgastemperatur-Messungen mit Durchschnittswerten (" Δ ") und den größten Abweichungen von Δ nach unten ("-") und oben ("+") sind in der folgenden Übersicht zusammengefasst.

Die folgenden Ergebnisse wurden ermittelt:

15 Dirty up -Clean up - Sequenz 1:

[0176]

Nach dirty up:

20 90 Z1: 29 ° C Z2: 21 ° C Z3: 21 ° C Z4: 20 ° C
910 Z1: 81 ° C Z2: 59 ° C Z3: 73 ° C Z4: 67 ° C
 Δ : 70 ° C (+11 ° C / -11 ° C)

25 **[0177]** Wesentliche Abweichungen von dem Mittelwert und signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Zylindern belegen die Präsenz von IDID.

Clean-up:

[0178]

Nach clean up mit 40 ppm Additiv nach Synthesebeispiel 1 in Gegenwart von 1 ppm Na + 20 ppm Dodecenybernsteinsäure:

35 90 Z1: 34 ° C Z2: 36 ° C Z3: 28 ° C Z4: 32 ° C
910 Z1: 77 ° C Z2: 76 ° C Z3: 67 ° C Z4: 64 ° C
 Δ : 61 ° C (-7 ° C / +6 ° C)

40 **[0179]** Die Abweichung vom Mittelwert der Temperatur der Abgase ist niedrig, was für die Entfernung von IDID spricht.

40 **[0180]** Somit sind die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung sehr effizient zur Verhinderung/Entfernung in Motoren mit Direkteinspritzung, wie man am Peugeot DW10 Motor in einem Test ähnlich dem CEC F-98-08 sieht, jedoch mit 1 Gew.-ppm Na in Form von Natriumnaphthenat sowie 20 Gew.-ppm Dodecenybernsteinsäure.

45 Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch

- in einem ersten Reaktionsschritt (I) Copolymerisation von

50 (A)mindestens einem Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten 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
55 (D)optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(Da) Vinylestern,

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

gefolgt von

- in einem zweiten optionalen Reaktionsschritt (II) teilweise Hydrolyse der im aus (I) erhaltenen Copolymer enthaltenen Anhydridfunktionalitäten, mit der Maßgabe, daß mehr als 90% der enthaltenen Anhydridfunktionalitäten nach dem Reaktionsschritt (II) intakt bleiben, zur Entfernung und/oder Verhinderung von Ablagerungen im Einspritzsystem von direkteinspritzenden Diesel- und/oder Benzinmotoren.

2. Verwendung der Copolymeren wie beschrieben in Anspruch 1 als Additiv zur Verringerung des Kraftstoffverbrauches von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.
3. Verwendung der Copolymeren wie beschrieben in Anspruch 1 als Additiv zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) von direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere von Dieselmotoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen.
4. Verwendung gemäß Anspruch 3 als Additiv zur Minimierung des Leistungsverlustes (powerloss) bedingt durch K-, Zn-, Ca- und/oder Na-Ionen (so genannter K-, Zn-, Ca- bzw. Na-powerloss).
5. Verwendung der Copolymeren wie beschrieben in Anspruch 1 als Ottokraftstoffadditiv zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) -Motoren.
6. Verwendung nach Anspruch 1 als Dieselmotorkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen, wie insbesondere der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) und / oder von Ventilkleben in direkteinspritzenden Dieselmotoren, insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen.
7. Verwendung nach Anspruch 6 als Dieselmotorkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) bedingt durch Na-, Ca.-und/oder K-Ionen (so genannte Na-, Ca- bzw. K- Seifen IDID).
8. Verwendung nach Anspruch 6 als Dieselmotorkraftstoffadditiv zur Verringerung und/oder Vermeidung der Internal Diesel Injector Deposits (IDID) bedingt durch polymere Ablagerungen.
9. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Kraftstoff ausgewählt ist unter Dieselmotorkraftstoffen, Biodieselmotorkraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen.
10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und der optionale Reaktionsschritt (II) nicht durchlaufen wird.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente (A) Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird und im Reaktionsschritt (II) mehr als 90% und bis zu 99,9% der Anhydridfunktionalitäten intakt bleiben.

Claims

1. The use of copolymers obtainable by

- in a first reaction step (I) copolymerizing

(A) at least one anhydride of an ethylenically unsaturated dicarboxylic acid,

(B) at least one α -olefin having from at least 12 up to and including 30 carbon atoms,
 (C) optionally at least one further aliphatic or cycloaliphatic olefin which has at least 4 carbon atoms and is different than (B) and
 (D) optionally one or more further copolymerizable monomers other than monomers (A), (B) and (C), selected from the group consisting of

(Da) vinyl esters,
 (Db) vinyl ethers,
 (Dc) (meth)acrylic esters of alcohols having at least 5 carbon atoms,
 (Dd) allyl alcohols or ethers thereof,
 (De) N-vinyl compounds selected from the group consisting of vinyl compounds of heterocycles containing at least one nitrogen atom, N-vinylamides or N-vinylactams,
 (Df) ethylenically unsaturated aromatics,
 (Dg) α,β -ethylenically unsaturated nitriles,
 (Dh) (meth)acrylamides and
 (Di) allylamines,
 followed by

- in a second optional reaction step (II) partly hydrolyzing the anhydride functionalities present in the copolymer obtained from (I), with the proviso that more than 90% of the anhydride functionalities present remain intact after reaction step (II), for removing and/or preventing deposits in the injection system of direct injection diesel and/or gasoline engines.

2. The use of the copolymers as described in claim 1 as an additive for reducing the fuel consumption of direct injection diesel engines, especially of diesel engines with common rail injection systems.
3. The use of the copolymers as described in claim 1 as an additive for minimizing power loss in direct injection diesel engines, especially in diesel engines with common rail injection systems.
4. The use according to claim 3 as an additive for minimizing power loss caused by K, Zn, Ca and/or Na ions (called K, Zn, Ca and Na power loss respectively).
5. The use of the copolymers as described in claim 1 as a gasoline fuel additive for reducing the level of deposits in the intake system of a gasoline engine, such as, more particularly, DISI and PFI (port fuel injector) engines.
6. The use according to claim 1 as a diesel fuel additive for reducing and/or preventing deposits in the injection systems, such as, more particularly, the internal diesel injector deposits (IDIDs), and/or valve sticking in direct injection diesel engines, especially in common rail injection systems.
7. The use according to claim 6 as a diesel fuel additive for reducing and/or preventing the internal diesel injector deposits (IDIDs) caused by Na, Ca and/or K ions (called Na, Ca and K soap IDIDs respectively).
8. The use according to claim 6 as a diesel fuel additive for reducing and/or preventing the internal diesel injector deposits (IDIDs) caused by polymeric deposits.
9. The use according to claim 1, wherein the fuel is selected from diesel fuels, biodiesel fuels, gasoline fuels, and alkanol-containing gasoline fuels.
10. The use according to any of the preceding claims, wherein maleic anhydride is used as component (A) and the optional reaction step (II) is not conducted.
11. The use according to any of claims 1 to 9, wherein maleic anhydride is used as component (A) and more than 90% and up to 99.9% of the anhydride functionalities remain intact in reaction step (II).

Revendications

1. Utilisation de copolymères, pouvant être obtenus par

EP 3 322 775 B1

- dans une première étape de réaction (I), la copolymérisation de

(A) au moins un anhydride d'un acide dicarboxylique éthyléniquement insaturé,
(B) au moins une α -oléfine contenant d'au moins 12 jusqu'à 30 atomes de carbone inclus,
(C) optionnellement au moins une oléfine aliphatique ou cycloaliphatique supplémentaire, comprenant au moins 4 atomes de carbone, qui est autre que (B), et
(D) optionnellement un ou plusieurs monomères copolymérisables supplémentaires, qui sont différents des monomères (A), (B) et (C), choisis dans le groupe constitué par

(Da) les esters de vinyle,
(Db) les éthers de vinyle,
(Dc) les esters de l'acide (méth)acrylique d'alcools, qui comprennent au moins 5 atomes de carbone,
(Dd) les alcools allyliques ou leurs éthers,
(De) les composés de N-vinyle, choisis dans le groupe constitué par les composés de vinyle d'hétérocycles contenant au moins un atome d'azote, les N-vinylamides ou les N-vinylactames,
(Df) les composés aromatiques éthyléniquement insaturés,
(Dg) les nitriles α,β -éthyléniquement insaturés,
(Dh) les amides de l'acide (méth)acrylique et
(Di) les allylamines,
suivie par

- dans une deuxième étape de réaction optionnelle (II), l'hydrolyse partielle des fonctionnalités anhydride contenues dans le copolymère obtenu en (I), à condition que plus de 90 % des fonctionnalités anhydride contenues restent intactes après l'étape de réaction (II), pour éliminer et/ou empêcher des dépôts dans le système d'injection de moteurs diesel et/ou à essence à injection directe.

2. Utilisation des copolymères tels que décrits dans la revendication 1 en tant qu'additif pour réduire la consommation de carburant de moteurs diesel à injection directe, notamment de moteurs diesel à systèmes d'injection à rampe commune.
3. Utilisation des copolymères tels que décrits dans la revendication 1 en tant qu'additif pour minimiser la perte de puissance (powerloss) de moteurs diesel à injection directe, notamment de moteurs diesel à systèmes d'injection à rampe commune.
4. Utilisation selon la revendication 3 en tant qu'additif pour minimiser la perte de puissance (powerloss) causée par des ions K, Zn, Ca et/ou Na (dite perte de puissance K, Zn, Ca ou Na).
5. Utilisation des copolymères tels que décrits dans la revendication 1 en tant qu'additif d'essence automobile pour réduire des dépôts dans le système d'admission d'un moteur automobile, tel que notamment des moteurs DISI et PFI (Port Fuel Injector).
6. Utilisation selon la revendication 1 en tant qu'additif de carburant diesel pour réduire et/ou éviter des dépôts dans les systèmes d'injection, tels que notamment les dépôts d'injecteur diesel internes (IDID) et/ou les adhésions de soupapes dans des moteurs diesel à injection directe, notamment dans des systèmes d'injection à rampe commune.
7. Utilisation selon la revendication 6 en tant qu'additif de carburant diesel pour réduire et/ou éviter les dépôts d'injecteur diesel internes (IDID) causés par des ions Na, Ca et/ou K (dits IDID de savons Na, Ca ou K).
8. Utilisation selon la revendication 6 en tant qu'additif de carburant diesel pour réduire et/ou éviter les dépôts d'injecteur diesel internes (IDID) causés par des dépôts polymères.
9. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le carburant est choisi parmi les carburants diesel, les carburants biodiesel, les essences automobiles et les essences automobiles contenant de l'alcool.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** de l'anhydride de l'acide maléique est utilisé en tant que composant (A) et l'étape de réaction optionnelle (II) n'est pas réalisée.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** de l'anhydride de l'acide

EP 3 322 775 B1

maléique est utilisé en tant que composant (A) et plus de 90 % et jusqu'à 99,9 % des fonctionnalités anhydride restent intactes dans l'étape de réaction (II).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 3 322 775 B1

step	duration (minutes)	engine speed (rpm) +/- 20	load (%)	torque (Nm) +/- 5	Boost air after IC (° C) +/- 3
1	2'	1750	(20)	62	45
2	7'	3000	(60)	173	50
3	2'	1750	(20)	62	45
4	7'	3500	(80)	212	50
5	2'	1750	(20)	62	45
6	10'	4000	100	*	50
7	2'	1250	(10)	25	43**
8	7'	3000	100	*	50
9	2'	1250	(10)	25	43**
10	10'	2000	100	*	50
11	2'	1250	(10)	25	43**
12	7'	4000	100	*	50
	Σ = 1 hour				

* for expected range see appendix 06.5

** target only

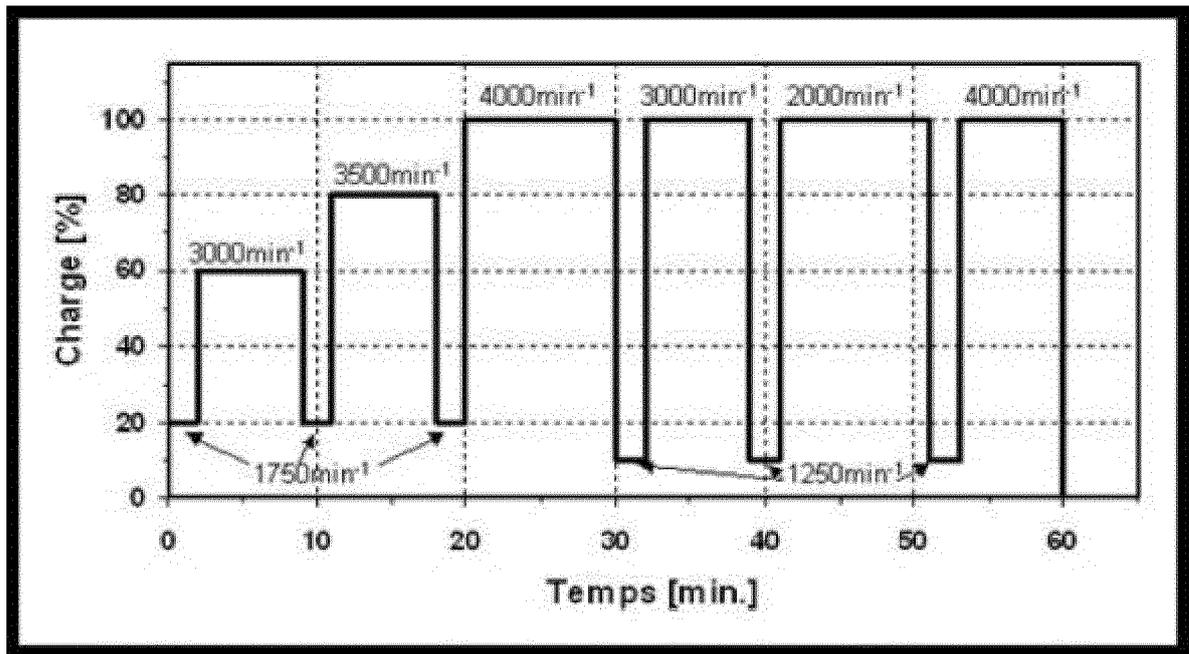


Fig.1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2011146289 A [0011]
- US 5766273 A [0012]
- US 5670462 A [0013]
- JP 2007077216 A [0014]
- EP 2014076622 W [0015]
- WO 2011161149 A [0016]
- WO 2007042887 A [0017]
- DE 3733172 [0017]
- US 5214224 A [0017]
- US 5332491 A [0017]
- US 5232963 A [0017]
- EP 244616 A [0085]
- WO 9424231 A [0085]
- WO 9703946 A [0086]
- DE 19620262 A [0087]
- WO 9603367 A [0088]
- WO 9603479 A [0088]
- EP 476485 A [0089]
- EP 307815 A [0090]
- WO 8701126 A [0090]
- EP 639632 A [0091]
- EP 310875 A [0092] [0109]
- EP 356725 A [0092] [0109]
- EP 700985 A [0092] [0109]
- US 4877416 A [0092] [0109]
- DE 3838918 A [0093] [0110]
- WO 2012004300 A [0095]
- EP 2014061834 W [0096]
- WO 1195819 A1 [0097]
- WO 11110860 A1 [0098]
- WO 06135881 A2 [0099]
- WO 10132259 A1 [0100]
- WO 08060888 A2 [0101]
- GB 2496514 A [0102]
- WO 2013070503 A1 [0103]
- EP 831141 A [0104]
- DE 3826608 A [0111]
- DE 4142241 A [0111]
- DE 4309074 A [0111]
- EP 452328 A [0111]
- EP 548617 A [0111]
- DE 10102913 A [0113]
- WO 9929748 A [0125]
- WO 2005054314 A [0127]
- WO 2004035715 A [0130]
- EP 061895 A [0131]
- US 4491455 A [0131]
- WO 9318115 A [0143]
- EP 261957 A [0143]
- WO 0044857 A [0144]
- WO 98004656 A [0146]
- US 6743266 B2 [0146]
- WO 0047698 A [0163]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **N. A. PLATE ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 177-253 [0130]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A12, 617 ff [0159]