

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

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

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



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/009208 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C10L 1/188* (2006.01) *C10L 1/2383* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/066229
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
8. Juli 2016 (08.07.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
15176880.1 15. Juli 2015 (15.07.2015) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38,  
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).
- (72) **Erfinder:** MEZGER, Jochen; Im Hafergarten 2, 67308  
Lautersheim (DE). HANSCH, Markus; Moenchsgasse 10  
A, 67346 Speyer (DE). WALTER, Marc; Matthaeus-  
Merian-Ring 8 e, 67227 Frankenthal (DE).  
PERETOLCHIN, Maxim; Sommerbergstrasse 19, 67466  
Lambrecht (DE).
- (74) **Anwalt:** BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, ZRX -  
C6, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2017/009208 A1

(54) **Title:** USE OF CORROSION INHIBITORS FOR FUELS AND LUBRICANTS

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON KORROSIONSINHIBITOREN FÜR KRAFT- UND SCHMIERSTOFFE

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

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

## VERWENDUNG VON KORROSION SINHIBITOREN FÜR KRAFT- UND SCHMIERSTOFFE

## Beschreibung

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

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

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

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

- Es stelle eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Ablagerungen nicht nur im Einspritzsystem wirken, sondern auch im übrigen Kraftstoffsystem, hier insbesondere gegen Ablagerungen in Kraftstofffiltern und -pumpen.

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

- 30 Die Aufgabe wird gelöst durch die anspruchsgemäße Verwendung.

- Die WO 2006/135881 beschreibt quaternisierte Ammoniumsalze, hergestellt durch Kondensation eines Hydrocarbyl-substituierten Acylierungsmittels und einer Sauerstoff- oder Stickstoffatomhaltigen Verbindung mit tertiärer Aminogruppe, und anschließender Quaternisierung mit
- 35 Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit stöchiometrischen Mengen einer Säure, wie insbesondere Essigsäure. Weitere in der WO 2006/135881 beanspruchte Quaternisierungsmittel sind Dialkylsulfate, Benzylhalogenide und hydrocarbylsubstituierte Carbonate, wobei Dimethylsulfat, Benzylchlorid und Dimethylcarbonat experimentell untersucht wurden.

- 40 In keiner dieser Schriften wird die antikorrosive Wirkung dieser Verbindungen erkannt.

WO 2014/195464 offenbart die Verwendung von quaternisierten Ammoniumsalzen zur Verhinderung und Beseitigung von Ablagerungen beim Betrieb von Dieselmotoren. Ferner offenbart werden Beispiele, in denen ein antikorrosiver Effekt von Ammoniumsalzen in metallfreiem Die-

selkraftstoffen auf Stahlproben gezeigt wird. Ferner offenbart WO 2014/195464 die Verwendung von quaternisierten Ammoniumsalzen zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, wie insbesondere DISI und PFI (Port Fuel Injector) –Motoren. Nach den Beispielen werden Ablagerungen in Injektoren direktinpritzender Ottomotoren verhindert und  
5 zuvor gebildete Ablagerungen entfernt. WO 2014/195464 enthält jedoch keine Offenbarung zur Sauberkeit von Ventilen in Saugrohr-Otto-Motoren.

Demgemäß ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon,  
10 wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch

- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,  
15
- wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,

als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.  
20

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch  
30

- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,  
35
- wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,

als Korrosionsinhibitoren in Ottokraftstoffen, bevorzugt in Ottokraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen, be-  
40

sonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.ppm und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.ppm und insbesondere mindestens 0,5 Gew.ppm. Denkbar ist auch ein Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 1 Gew.ppm, bevorzugt mindestens 2 und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.ppm.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch

10 - Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,

15 - wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,

in Kraftstoffen, bevorzugt in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.ppm und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.ppm und insbesondere mindestens 0,5 Gew.ppm zur Verringerung der Korrosion von Buntmetallen, besonders Kupfer und kupferhaltigen Legierungen. Denkbar ist auch ein Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 1 Gew.ppm, bevorzugt mindestens 2 und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.ppm.

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

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

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

Ferner ist Zink hervorzuheben

40

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

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

5 Es stellt einen weiteren Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen dar, daß sie die Leitfähigkeit von Kraftstoffen erhöhen.

Ein Kraftstoff, ist in der Regel ein sehr schlechter elektrischer Leiter. Daher neigen elektrische Ladungen dazu, sich in solchem organischen Material lokal anzusammeln und unkontrolliert als Funken zu entladen, was zu Explosionen oder Bränden bei Kontakt dieses Kraftstoffes, welcher  
10 von Natur aus brennbar und leichtentzündlich ist, mit Luft oder Sauerstoff führen kann. Durch geeignete Antistatikzusätze lässt sich die elektrische Leitfähigkeit von Kraftstoffen erhöhen, so daß sich keine statischen Aufladungen mehr bilden können und das Risiko von Explosionen und Bränden verringert wird.

15 Daher stellt es einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar, die beschriebenen quartären Verbindungen als neue und verbesserte Additivformulierung zu verwenden, die zur Antistatikausrüstung und Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Kraftstoffen sowie zur Verhinderung von elektrostatischer Aufladung bei chemischen und physikalischen Verfahren geeignet ist, sowie die Verwendung der beschriebenen quartären Verbindungen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit sowie zur Verhinderung von elektrostatischer Aufladung von  
20 Kraftstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch  
25 - Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,  
30 - wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,

zur ganzen oder teilweisen Verhinderung der Neubildung von Ablagerungen und/oder ganzen  
35 oder teilweisen Entfernung bestehender Ablagerungen an den Kraftstoffein- und/oder – auslaßventilen von Otto-Motoren mit Port Fuel Injectoren (PFI).

Bevorzugt werden dabei Ablagerungen an den Einlaßventilen von Port Fuel Injector Motoren beseitigt, sogenannte IVD (intake valve deposits).

40

**Kurze Beschreibung der Erfindung:**

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass obige Aufgabe durch Bereitstellung quaternisierter Stickstoffverbindungen, wie z.B. Hydrocarbylaminverbindungen bzw. damit additiver Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen gelöst wird.

5

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Additive wie insbesondere durch die beiliegenden Anwendungsbeispiele veranschaulicht, überraschend wirksam als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen, bevorzugt in Benzin- oder Dieselmotorkraftstoffen, besonders bevorzugt in Benzinmotorkraftstoffen.

10

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung:

#### A1) Spezielle Ausführungsformen

15 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere folgende spezielle Ausführungsformen:

1. Verwendung einer wirksamen Menge, wenigstens eines einer quaternisierten Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch

20

Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, wie z.B. eines quaternisierbaren Alkylamins, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,

25

wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist, als Korrosionsinhibitor in Kraft- oder Schmierstoffen, bevorzugt in Kraftstoffen, besonders bevorzugt in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.

30

2. Verwendung nach Ausführungsform 1, wobei die quaternisierbare Stickstoffverbindung, ausgewählt ist unter a) wenigstens einem Alkylamin, das wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,



35

worin

wenigstens einer der Reste  $R_a$ ,  $R_b$  und  $R_c$ , wie z.B. einer oder zwei, für einen geradkettigen oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ - $C_{40}$ -Hydrocarbylrest (insbesondere geradkettigen oder verzweigte  $C_8$  -  $C_{40}$ -Alkyl) steht und die übrigen Reste für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten  $C_1$ - $C_6$ -Hydrocarbylreste (insbesondere  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) stehen;

b) wenigstens einem Polyalken-substituierten Amin, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre, Aminogruppe;

c) wenigstens einem Polyether-substituierten Amin, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre, Aminogruppe; und

d) wenigstens einem Reaktionsprodukt eines hydrocarbylsubstituierten Acylierungsmittels und einer Verbindung, enthaltend ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom und zusätzlich enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe; und

e) Mischungen davon;

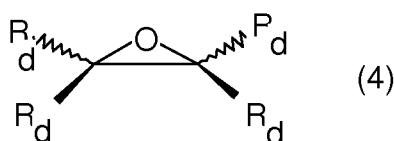
oder

2a. Verwendung nach Ausführungsform 1, wobei die quaternisierbare Stickstoffverbindung, z.B. ein Alkylamin ist, das wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,



worin alle Reste  $R_a$ ,  $R_b$  und  $R_c$  für gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ - $C_{40}$ -Hydrocarbylreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte  $C_8$  -  $C_{40}$ -Alkyl-Reste stehen.

3. Verwendung nach einem der Ausführungsformen 1 und 2, wobei das Quaternierungsmittel ein Epoxid der allgemeinen Formel 4 umfasst



wobei

die darin enthaltenen Reste  $R_d$  gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen, wobei der Hydrocarbylrest für einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit wenigstens 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht

4. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei die freie Säure des Quaternierungsmittels eine hydrocarbyl-substituierte C<sub>3</sub>-C<sub>28</sub>-Dicarbonsäure ist.
- 5 5. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Hydrocarbyl-Substituent der Carbonsäure ein Polyalkylenrest mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 ist.
6. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das quaternisierbare tertiäre Amin eine Verbindung der Formel 3 ist, worin wenigstens zwei der Reste R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigte, C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest steht und der übrigen Rest für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.
- 10 7. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Quaternierungsmittel ausgewählt ist unter Niedrigalkylenoxiden in Kombination mit einer hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.
- 15 8. Verwendung nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, ausgewählt unter Dieseldieselkraftstoffen, Biodieseldieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen, und Alkanol-haltigen Ottokraftstoffen, wie Bioethanol-haltige Kraftstoffe, insbesondere Ottokraftstoffe.
- 20

Unter "Teilfraktion" wird dabei bevorzugt verstanden, daß das Reaktionsprodukt von unumgesetzten Edukten, besonders Hydrocarbylepoxid, sowie gegebenenfalls Nebenprodukten befreit oder abgereichert wird, wobei die quaternisierte Stickstoffverbindung und hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure zumindest teilweise gemeinsam in der Teilfraktion verbleiben.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsproduktes gegenüber der Verwendung der durch Aufreinigung erhaltenen Teilfraktion davon bevorzugt.

30

Jeweils geeignete Testmethoden zur Überprüfung der oben bezeichneten Anwendungen sind den Fachmann bekannt, bzw. in folgendem experimentellen Teil, worauf hiermit ausdrücklich allgemein Bezug genommen wird, beschrieben.

## 35 A2) Allgemeine Definitionen

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



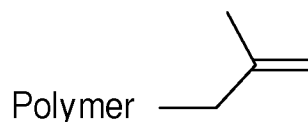
„Quaternisierbare“ Stickstoffgruppen oder Aminogruppen umfassen insbesondere primäre, sekundäre und , vor allem, tertiäre Aminogruppen.

5 „Hydrocarbyl“ ist breit auszulegen und umfasst sowohl langkettige als auch kurzkettige, gerade oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH,S, in ihrer Kette enthalten können. Eine spezielle Gruppe von Hydrocarbyl Resten umfasst sowohl langkettige als auch kurzkettige, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 1000, 3 bis 500 4 bis 400 Kohlenstoffatomen.

10 „Langkettige“ oder „Hochmolekulare“ Hydrocarbylreste stehen für geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste und weisen 7 bis 50 oder 8 bis 50 oder 8 bis 40 oder 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche ggf. zusätzlich Heteroatome, wie z.B. O, N, NH,S, in ihrer Kette enthalten können. Weiterhin können die Reste ein- oder mehrfach ungesättigt sein und ein oder mehrere  
 15 nicht-kumulierte, wie z.B. 1 bis 5, wie 1, 2 oder 3 C-C Doppelbindungen oder C-C- Dreifachbindungen, insbesondere 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, aufweisen. Sie können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein.

Sie können auch ein zahlengemittelttes Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis 20.000, wie z.B. 113  
 20 bis 10.000, oder 200 bis 10.000 oder 350 bis 5.000, wie z.B. 350 bis 3.000, 500 bis 2.500, 700 bis 2.500, oder 800 bis 1.500 aufweisen Sie sind dann insbesondere im Wesentlichen aus  $C_{2-6}$ -, insbesondere  $C_{2-4}$ -Monomerbausteinen, wie Ethylen, Propylen, n- oder iso-Butylen oder Mischungen davon aufgebaut, wobei die verschiedenen Monomere statistisch verteilt oder als Blöcke einpolymerisiert enthalten sein können. Derartige langkettige Hydrocarbylreste werden  
 25 auch als Polyalkylenreste oder Poly- $C_{2-6}$ - oder Poly- $C_{2-4}$ -alkylenreste bezeichnet. Geeignete langkettige Hydrocarbylreste und deren Herstellung sind beispielsweise auch beschreiben in der WO2006/135881 und der dort zitierten Literatur.

30 Beispiele für besonders brauchbare Polyalkylen-Reste sind Polyisobutenyl-Reste, abgeleitet von sogenannten "hochreaktiven" Polyisobutenen, die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen auszeichnen. Terminal angeordnete Doppelbindungen sind dabei alpha-olefinische Doppelbindungen des Typs



welche zusammen auch als Vinyliden-Doppelbindungen bezeichnet werden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% oder größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht in dem oben genannten Bereich auf. Darüber hinaus können die hochreaktiven Polyisobutene eine Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7, insbesondere von etwa 1,1 bis 2,5, wie z.B. von kleiner 1,9 oder kleiner 1,5, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_w$  geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$ .

Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z.B. die Glissopal-Marken der BASF SE, insbesondere Glissopal 1000 ( $M_n = 1000$ ), Glissopal V 33 ( $M_n = 550$ ) und Glissopal 2300 ( $M_n = 2300$ ) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

Eine spezielle Gruppe von langkettigen Hydrocarbyl Resten umfasst geradkettige oder verzweigte Alkylresten („langkettige“ Alkylreste“) mit 8 bis 50, wie z.B. 8 bis 40 oder 8 bis 30 oder 10 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Eine weitere Gruppe spezieller langkettiger Hydrocarbylreste umfasst Polyalkylenreste, die insbesondere im Wesentlichen aus  $C_{2-6}$ -, insbesondere  $C_{2-4}$ -Monomerbausteinen, wie Ethylen, Propylen, n- oder iso-Butylen oder Mischungen davon aufgebaut sind und einen Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 aufweisen.,

„Kurzketziges Hydrocarbyl“ oder „niedermolekulares Hydrocarbyl“ steht insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl, gegebenenfalls unterbrochen durch eine oder mehrere, wie z.B. 2, 3 oder 4 Heteroatomgruppen, wie -O- oder -NH-. oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach, wie z.B. 2, 3 oder 4-fach substituiert.

„Hydrocarbylen“ steht für geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte Brückengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls unterbrochen durch eine oder mehrere, wie z.B. 2,

3 oder 4 Heteroatomgruppen, wie -O- oder -NH- oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach, wie z.B. 2, 3 oder 4-fach substituiert.

„Alkyl“ oder „Niedrigalkyl“ steht insbesondere für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 1 bis 5, 1 bis 6, oder 1 bis 7, Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl; sowie n-Heptyl, sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

„Langkettiges Alkyl“ steht beispielsweise für gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 50, wie z.B. 8 bis 40 oder 8 bis 30 oder 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl, Konstitutionsisomere, insbesondere ein oder mehrfach verzweigte Isomere und höhere Homologe davon.

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

„Alkenyl“ steht für ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 2 bis 6, oder 2 bis 7 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z. B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl,

- 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl,  
 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,  
 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl,  
 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl,  
 5 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl,  
 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl,  
 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl,  
 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl,  
 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl,  
 10 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

„Hydroxyalkenyl“ steht insbesondere für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach hydroxylierten Analoga obiger Alkenylreste

15

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

- 20 „Alkylen“ steht für geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoff-Brückengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppen ausgewählt unter -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-

25

oder für C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppen, wie z.B.

-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,

-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(Et)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-,

-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,

- 30 -CH<sub>2</sub>-CH(n-Propyl)-, -CH(n-Propyl)-CH<sub>2</sub>-, -CH(n-Propyl)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Butyl)-,

-CH(n-Butyl)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(n-Propyl)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-,

-CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, oder für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppen, wie z.B. ausgewählt unter -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

35

“Oxyalkylen-Reste entsprechen der Definition obiger geradkettiger oder ein- oder mehrfach verzweigter Alkylenreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenkette durch ein Sauer-

stoff-Heteroatom 1- oder mehrfach, insbesondere 1-fach unterbrochen ist. Als nichtlimitierende Beispiele sind zu nennen:  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}(\text{CH}_2)_3-$ , oder  $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3$

- 5 „Aminoalkylen“ entsprechen der Definition obiger geradkettiger oder ein- oder mehrfach verzweigter Alkylenreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenkette durch eine Stickstoffgruppe (insbesondere  $-\text{NH-}$ Gruppe) 1- oder mehrfach, insbesondere 1-fach unterbrochen ist. Als nichtlimitierende Beispiele sind zu nennen:  $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_3-$ , oder  $-\text{CH}_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-NH-}(\text{CH}_2)_3$ .

10

„Alkenylen“ steht für die ein- oder mehrfach, insbesondere einfach ungesättigten Analoga obiger Alkylengruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für  $\text{C}_2\text{-C}_7$ -Alkenylene oder  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenylen, wie  $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{CH=CH-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$ ,

$-\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH=CH-}$ ,

- 15  $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-}$ .

„Cycloalkyl“ steht für carbocyclische Reste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B.  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, sowie Cyclopropyl-methyl, Cyclopropyl-ethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclobutyl-ethyl, Cyclopentyl-methyl, Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl oder  $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopropyl-methyl, Cyclopropyl-ethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl, wobei die Anbindung an den Rest des Moleküls über jegliches geeignetes C-Atom erfolgen kann.

25

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

30

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

35

„Alkylaryl“ steht für die in beliebiger Ringposition ein- oder mehrfach, insbesondere 1- oder 2-fach, Alkyl-substituierten Analoga obiger Arylreste, wobei Aryl ebenfalls die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, wie z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Phenyl-, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste in beliebiger Ringposition liegen können..

5

„Substituenten“ für hierin angegebene Reste, sind insbesondere, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, ausgewählt sind unter Ketogruppen, -COOH, -COO-Alkyl, -OH, -SH, -CN, Amino, -NO<sub>2</sub>, Alkyl, oder Alkenylgruppen.

10 „Mn“ steht für das zahlenmittlere Molekulargewicht und wird in herkömmlicher Weise bestimmt; insbesondere beziehen sich solche Angaben auf Mn-Werte, bestimmt durch Relativmethoden, wie der Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent und Polystyrol-Standards oder Absolutmethoden, wie der Dampfphasenosmometrie unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel.

15

„Mw“ steht für das gewichtsmittlere Molekulargewicht und wird in herkömmlicher Weise bestimmt; insbesondere beziehen sich solche Angaben auf Mw-Werte, bestimmt durch Relativmethoden, wie der Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent und Polystyrol-Standards oder Absolutmethoden, wie der Lichtstreuung.

20

Der „Polymerisationsgrad“ bezeichnet gewöhnlich den zahlenmäßigen mittleren Polymerisationsgrad (Bestimmungsmethode Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluent und Polystyrol-Standards; oder GC-MS Kopplung).

## 25 **A3) Quaternisierbare Stickstoffverbindungen**

Quaternisierbare Stickstoffverbindungen sind insbesondere:

### **A3.1) Tertiäre Amine**

30

Tertiäre Amine sind insbesondere Verbindungen der obigen Formel (3) und sind an sich bekannte Verbindungen, wie z.B. beschrieben in der EP-A-2 033 945.

Das tertiäre Amin-Edukt (3) trägt vorzugsweise ein Segment der Formel NR<sub>a</sub> R<sub>b</sub> wobei einer der Reste eine Alkylgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen und der andere eine Alkylgruppe mit bis zu 40, besonders bevorzugt 8 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweist. Der Rest R<sub>c</sub> ist dabei insbe-

35

sondere ein kurzkettiger C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, wie eine Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Gruppe. R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> können geradkettig oder verzweigt sein, und / oder können gleich oder verschieden sein. Beispielsweise können R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> eine geradkettige C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylgruppe sein. Alternativ kann nur einer der beiden Reste langkettig (z.B. mit mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen) sein und der andere eine Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Gruppe darstellen.

Zweckmäßig ist das Segment NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> von einem sekundären Amin abgeleitet, wie Dioctadecylamin, Di-Kokosamin, di-hydriertes Talgamin und Methylbehenylamin. Amingemische, wie sie aus natürlichen Materialien erhältlich sind, eignen sich ebenfalls. Beispielsweise ist zu nennen ein sekundäres hydriertes Talg-Amin, wobei die Alkylgruppen von hydriertem Talgfett abgeleitet sind, und etwa 4 Gew.-% C<sub>14</sub>, 31 Gew.-% C<sub>16</sub> und 59 Gew.-% C<sub>18</sub>-Alkylgruppen aufweisen. Entsprechende tertiäre Amine der Formel (3) werden beispielsweise von der Firma Akzo Nobel unter der Bezeichnung Armeen® M2HT oder Armeen® M2C vertrieben.

Das tertiäre Amin-Edukt (3) kann aber auch so ausgebildet sein, dass die Reste R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> gleich oder verschiedene langkettige Alkylreste insbesondere geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Das tertiäre Amin-Edukt (3) kann aber auch so ausgebildet sein, dass die Reste R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> gleich oder verschiedene kurzkettige Alkylreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 7 oder insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Weitere nichtlimitierende Beispiele für geeignete Amine sind:

N,N-Dimethyl-N-(2-ethylhexyl)amin, N,N-Dimethyl-N-(2-propylheptyl)amin, Dodecyl-dimethylamin, Hexadecyldimethylamin, Oleyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Heptadecyldimethylamin, Cocoyldimethylamin, Dicocoylmethylamin, Talgfettdimethylamin, Ditalgfettmethylamin, Tridodecylamin, Trihexadecylamin, Trioctadecylamin, Sojadimethylamin, Tris(2-ethylhexyl)amin, sowie Alamine 336 (Tri-n-octylamin).

Nichtlimitierende Beispiele für kurzkettige tertiäre Amine sind: Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Ethyldimethylamin, Dimethylethylamin, n-Propyldimethylamin, Isopropyldimethylamin, n-Propyldiethylamin, Isopropyldiethylamin, n-Butyldimethylamin, n-Butyldiethylamin, n-Butyldipropylamin.

Kurzkettige Triamine sind insbesondere auch dann zweckmäßig, wenn das Quaternierungsmittel (s. unten) einen oder mehrere Alkylreste  $R_d$  mit mehr als einem C-Atom oder einen oder mehrere aromatische Reste  $R_d$  trägt

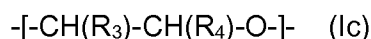
5 **A3.2) Quaternisierbare, Polyether-substituierte Amin, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre, Aminogruppe;**

Derartige Verbindungen sind z.B. beschrieben in der WO2013/064689 der Anmelderin, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

10

Derartige substituierte Amine besitzen insbesondere wenigstens einen, insbesondere einen Polyether-Substituenten mit Monomereinheiten der allgemeinen Formel Ic

15



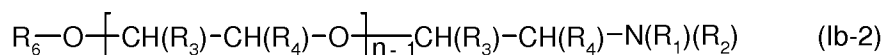
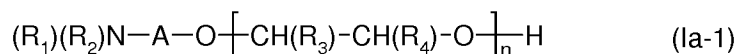
worin

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

20 Das Polyether-substituierte Amin kann dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000, insbesondere 800 bis 3000 oder 900 bis 1500 aufweisen.

Die quaternisierbaren, Polyether-substituierten Amine sind insbesondere Stickstoffverbindung der allgemeinen Formel Ia-1 oder Ib-2

25



worin

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

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



R<sub>6</sub> für Alkyl, Alkenyl, ggf ein oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom, steht;

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

n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 50 steht;

Insbesondere sind solche Stickstoffverbindungen der Formeln Ia-1 und Ib-2 zu nennen, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, oder Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl stehen, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Oxyalkyl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-Rest bilden;

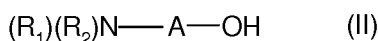
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und für H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen;

R<sub>6</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, wie z.B. C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-, C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub>- oder C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Aryl oder Alkylaryl, wobei Alkyl insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- bedeutet, steht;

A für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist; und n für einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30.

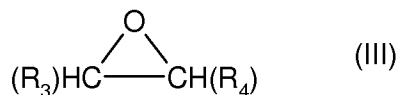
Weiterhin besonders zu nennen sind Umsetzungsprodukte von N,N-Dimethylethanolamin und Propylenoxid wie beschrieben in Synthesebeispiel 1 der WO 2013/064689. Diese Umsetzung kann auch unkatalysiert oder mit einem Amin (beispielsweise Imidazol) als Katalysator durchgeführt werden, wie z.B. beschrieben in M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2005, ISBN 978-85957-501-7.

Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ia-1, sind herstellbar wobei man ein Aminoalkanol der allgemeinen Formel II



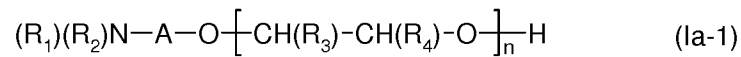
worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und A die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Epoxid der allgemeinen Formel III



worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, alkoxyliert, wobei man ein alkoxyliertes Amin der Formel

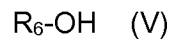


erhält, worin  $R_1$  bis  $R_4$ , A und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel Ia-2, sind herstellbar wobei man wobei man einen Alkohol der allgemeinen Formel V

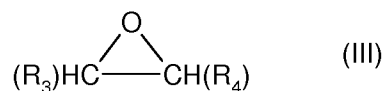
10



worin

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

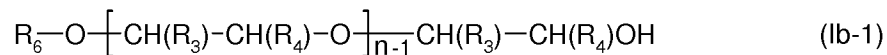
15



worin

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

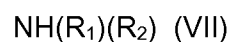
20



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

25

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



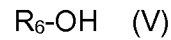
30

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

Ausgangsverbindungen zur Herstellung obiger Polyether-substituierter, quaternisierbarer Stickstoffverbindungen sind somit:

35 1) Alkohole

wie z.B. der allgemeinen Formel V



5

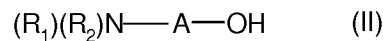
worin  $R_6$  für Alkyl, Alkenyl, ggf ein oder mehrfach ungesättigtes Cycloalkyl, Aryl, jeweils gegebenenfalls substituiert, wie z.B. mit wenigstens einem Hydroxylrest oder Alkylrest, oder unterbrochen durch wenigstens ein Heteroatom, steht;

10 und

2) Aminoalkanole

wie z.B. der allgemeinen Formel II

15



worin

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

20  $A$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenrest steht, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome, wie N, O und S, unterbrochen ist;

25 Als weitere geeignete Gruppe von quaternisierbaren Aminoalkoholen sind zu nennen Verbindungen, ausgewählt unter Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe und wenigstens einer Hydroxylgruppe, welche mit einem Polyetherrest verknüpfbar ist.

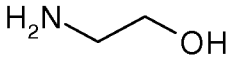
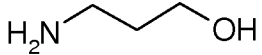
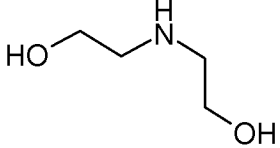
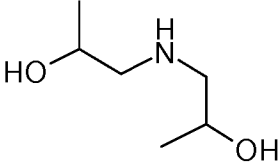
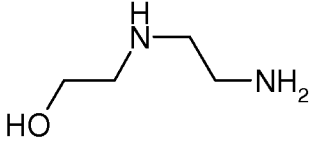
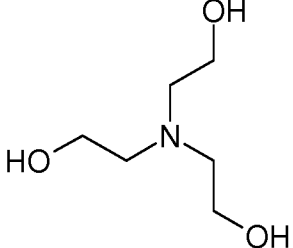
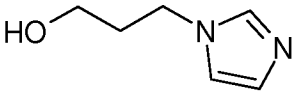
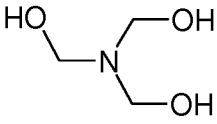
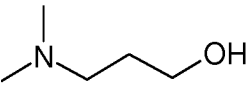
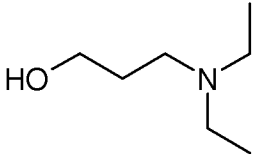
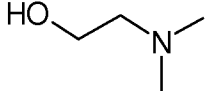
30 Insbesondere ausgewählt sind die quaternisierbaren Stickstoff-Verbindung unter Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, und insbesondere tertiären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären und insbesondere tertiären Diaminen.

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

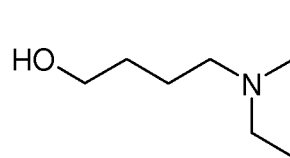
Ala Beispiele für „Hydroxyalkyl-substituierte Monoamine“ können genannt werden: N-Hydroxyalkyl-monoamine, N,N-Dihydroxyalkyl-monoamine und N,N,N-Trihydroxyalkyl-monoamine, wobei die Hydroxyalkylgruppen gleich oder verschieden sind und außerdem wie oben definiert sind. Hydroxyalkyl steht dabei insbesondere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

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

Folgende quaternisierbare Stickstoffverbindungen seien insbesondere genannt:

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

4-Diethylamino-1-butanol



Zur Herstellung der Polyethersubstituierten quaternisierbaren Verbindungen (Ia-1 und Ib-1) kann wie folgt verfahren werden:

5

a1) Ausgehend von Aminoalkoholen der Formel II:

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

10

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

15 Zur Alkoxylierung werden C<sub>2</sub>- C<sub>16</sub>-Alkylenoxide eingesetzt, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, oder Butylenoxid. Bevorzugt sind jeweils die 1,2-Alkylenoxide.

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

25  
30

Die Alkoxylierung der Aminoalkohole kann aber auch mittels anderer Methoden vorgenommen werden, beispielsweise durch säurekatalysierte Alkoxylierung. Weiterhin können beispielsweise

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

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

a2) Ausgehend von Alkanolen der Formel V:

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

Sollte das resultierende Polyetheramin (Ib-2) primäre oder sekundäre Aminfunktionalitäten aufweisen ( $R_1$  und/oder  $R_2$  gleich H), kann dieses nachfolgend in ein Polyetheramin mit tertiärer Aminfunktion überführt werden ( $R_1$  und  $R_2$  ungleich H). Die Alkylierung kann in prinzipiell be-

kannter Weise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln erfolgen. Geeignet sind prinzipiell alle Alkylierungsmittel wie beispielsweise Alkylhalogenide, Alkylarylhalogenide, Dialkylsulfate, Alkylperoxide ggf. in Kombination mit Säure; aliphatische oder aromatische Carbonsäureester, wie insbesondere Dialkylcarboxylate; Alkanooate; cyclische nichtaromatische oder aromatische Carbonsäureester; Dialkylcarbonate; und Mischungen davon. Die Umsetzungen zum tertiären Polyetheramin können auch durch reduktive Aminierung durch Umsetzung mit einer Carbonylverbindung wie beispielsweise Formaldehyd in Gegenwart eines Reduktionsmittels stattfinden. Geeignete Reduktionsmittels sind Ameisensäure oder Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten heterogenen oder homogenen Hydrierkatalysators. Die Reaktionen können ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise H<sub>2</sub>O, Alkanole wie Methanol oder Ethanol, oder 2-Ethylhexanol, aromatische Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Lösungsmittelgemischen der Solvesso-Serie, oder aliphatische Lösungsmittel, insbesondere Gemische verzweigter aliphatischer Lösungsmittel. Die Reaktionen werden bei Temperaturen von 10°C bis 300°C bei Drücken von 1 bis 600 bar über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 h durchgeführt. Das Reduktionsmittel wird dabei mindestens stöchiometrisch, vorzugsweise im Überschuss eingesetzt, insbesondere im 2- bis 10-fachen Überschuss.

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

### **A3.3) Polyalkensubstituierte Amine mit wenigstens einer tertiären, quaternisierbaren Stickstoffgruppe**

Weiterhin als quaternisierbare Stickstoffverbindungen geeignet sind polyalkensubstituierte Amine mit wenigstens einer tertiären Stickstoffgruppe. Diese Verbindungsgruppe ist ebenfalls bekannt und z.B. beschrieben in der WO 2008/060888 oder US 2008/0113890 und dem darin genannten weiteren Stand der Technik, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Derartige Polyalken-substituierten Amine mit mindestens einer tertiären Aminogruppe sind aus einem Olefin-Polymer und einem Amin wie Ammoniak, Monoaminen, Polyaminen oder Gemischen davon, ableitbar. Sie können durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, wie z.B. die folgenden beispielhaft aufgeführten Verfahren:



Ein Verfahren zur Herstellung eines Polyalken-substituierten Amins umfasst die Umsetzung eines halogenierten Olefin-Polymers mit einem Amin, wie in den US-Patenten 3,275,554, 3,438,757, 3,454,555, 3,565,804, 3,755,433 und 3,822,289 beschrieben.

- 5 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Polyalken-substituierten Amins umfasst die Umsetzung eines hydroformylierten Olefins mit einem Polyamin und Hydrierung des Reaktionsprodukts, wie in US 5,567,845 und 5,496,383 beschrieben

10 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Polyalken-substituierten Amins umfasst die Umwandlung eines Polyalkens mit Hilfe eines herkömmlichen Epoxidierungsreagenz mit oder ohne Katalysator, in das entsprechende Epoxid und die Umsetzung des Epoxids zum Polyalken-substituierten Amin durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin unter den Bedingungen der reduktiven Animation, wie in US 5,350,429 beschrieben.

- 15 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Polyalken-substituierten Amins umfasst die Hydrierung eines  $\beta$ -Aminonitrils, das durch Umsetzung eines Amins mit einem Nitril hergestellt wurde, wie in US 5,492,641, beschrieben.

20 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Polyalken-substituierten Amins umfasst Hydroformylierung eines Polybutens oder Polyisobutylens mit einem Katalysator, wie Rhodium oder Kobalt, in Gegenwart von CO und Wasserstoff bei erhöhten Drücken und Temperaturen, wie in US 4,832,702 beschrieben.

25 In einer Ausführungsform der Erfindung sind die zur Herstellung verwendeten Polyalkene von Olefin-Polymeren abgeleitet. Die Olefin-Polymere können Homopolymere und Copolymere von polymerisierbaren Olefinmonomeren mit 2 bis etwa 16 Kohlenstoffatomen, 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen oder 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen umfassen.

30 Interpolymere sind solche, in denen zwei oder mehr Olefinmonomere nach bekannten herkömmlichen Methoden interpolymerisiert werden, wobei Polyalkene anfallen mit Einheiten innerhalb ihrer Struktur, die von jedem der zwei oder mehr Olefinmonomeren abgeleitet sind. Somit umfassen "Interpolymere" Copolymere, Terpolymere und Tetrapolymere.

35 „Polyalkene“, von denen die Polyalken-substituierten Amine abgeleitet sind, werden herkömmlich häufig auch als "Polyolefine" bezeichnet.

Die Olefinmonomeren, von denen die Olefinpolymere abgeleitet sind, sind polymerisierbare Olefinmonomere, die eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen (d.h.  $>C=C<$ ) aufweisen., das heißt, sie sind monoolefinische Monomeren, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten (2-methyl-1-buten), 1-Octen oder polyolefinische Monomere (gewöhnlich diolefinische Monomere) wie 1,3-Butadien und Isopren.

Die Olefinmonomere sind gewöhnlich polymerisierbare endständige Olefine, das heißt, Olefine, die in ihrer Struktur die Gruppe  $>C=CH_2$  aufweisen. Es können aber auch polymerisierbare innenständige Olefinmonomere eingesetzt werden, die durch Gruppen der Formel  $>C-C=C-C<$  gekennzeichnet sind

Spezifische Beispiele für endständige und innenständige Olefinmonomere, die verwendet werden können, um die Polyalkene nach herkömmlichen Methoden herzustellen, sind: Ethylen, Propylen, die Butene (Butylen), insbesondere 1-Buten, 2-Buten und Isobutylen, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 2-Penten, Propylen-Tetramer, Diisobutylen, Isobutylen-Trimer, 1,2-Butadien, 1,3-Butadien, 1,2-Pentadien, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, Isopren, 1,5-Hexadien, 2-Methyl-5-propyl-1-hexen, 3-Penten, 4-Octen und 3, 3-Dimethyl-1-penten.

In einer anderen Ausführungsform ist das Olefin-Polymer durch Polymerisation eines  $C_4$ -Raffineriestroms mit einem Butengehalt von etwa 35 bis etwa 75 Gewichtsprozent und einem Isobutengehalt von etwa 30 bis etwa 60 Gewichtsprozent in Gegenwart einer Lewis-Säure Katalysators wie Aluminiumtrichlorid oder Bortrifluorid herstellbar. Diese Polybutene enthalten üblicherweise vorwiegend (mehr als etwa 80% der gesamten Wiederholungseinheiten) Isobuten-Wiederholungseinheiten des Typs  $(-CH_2-C(CH_3)_2-)$

In einer weiteren Ausführungsform ist der Polyalken-Substituent des Polyalken-substituierte Amin von einem Polyisobutylen abgeleitet.

In einer anderen Ausführungsform umfassen die Amine, die verwendet werden können, um das Polyalken-substituierte Amin zu bilden, Ammoniak, Monoaminen, Polyaminen oder Gemischen davon, einschließlich Mischungen von verschiedenen Monoaminen, Mischungen verschiedener Polyamine und Mischungen von Monomaminen und Polyaminen (die Diamine). Die Amine umfassen aliphatische, aromatische, heterocyclische und carbocyclische Amine. Monoamine und Polyamine sind durch die Anwesenheit in ihrer Struktur von mindestens einer  $HN<$ -Gruppe gekennzeichnet. Die Amine können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein.

Die Monoamine sind im allgemeinen durch eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen substituiert. Diese Kohlenwasserstoffgruppen können insbesondere aliphatisch und frei von acetylenisch ungesättigten Gruppen sein und 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere sind zu nennen gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

In einer weiteren Ausführungsform können die Monoamine die Formel  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  aufweisen, wobei  $\text{R}_1$  eine Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder eine Hydrocarbylgruppe von bis zu etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete Monoamine sind Methylamin, Ethylamin, Diethylamin, 2-Ethylhexylamin, Di-(2-ethylhexyl)-amin, n-Butylamin, Di-n-butylamin, Allylamin, Isobutylamin, Kokosamin, Stearylamin, Laurylamin, Methylaurylamine und Oleylamin.

Aromatische Monoamine sind jene Monoamine, bei denen ein Kohlenstoffatom der aromatischen Ringstruktur direkt an das Aminstickstoffatom gebunden ist. Der aromatische Ring wird gewöhnlich ein einkerniger aromatischer Ring (d.h. von Benzol abgeleitet) sein, kann aber kondensierte aromatische Ringe aufweisen, und insbesondere solche von Naphthalin abgeleitet sein. Beispiele für aromatische Monoamine sind Anilin, Di (para-methylphenyl) amin, Naphthylamin, N-(n-Butyl) anilin. Beispiele für aliphatisch-substituierte, cycloaliphatisch-substituierte und heterocyclisch-substituierte aromatische Monoamine sind: para-Dodecylanilin, Cyclohexyl-substituiertes Naphthylamin und Thienyl-substituiertes Anilin.

Hydroxyamine sind ebenfalls geeigneter Monoamine. Derartige Verbindungen sind die Hydroxyhydrocarbyl-substituierten Analoga der vorstehend erwähnten Monoamine.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei den Hydroxy-Monoaminen um solche der Formel  $\text{HNR}_3\text{R}_4$ , wobei  $\text{R}_3$  eine hydroxysubstituierte Alkylgruppe mit bis zu etwa 30 Kohlenstoffatomen darstellt, und in einer Ausführungsform bis zu etwa 10 Kohlenstoffatome aufweist; und  $\text{R}_4$  eine hydroxysubstituierte Alkylgruppe mit bis zu etwa 30 Kohlenstoffatomen, Wasserstoff oder eine Hydrocarbylgruppe mit bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen darstellt. Beispiele für Hydroxy-substituierte Monoamine umfassen: Ethanolamin, Di-3-Propanolamin, 4-Hydroxybutylamin, Diethanolamin und N-Methyl-2-hydroxypropylamin.

In einer anderen Ausführungsform kann das Amin der Polyalken-substituierten Amine ein Polyamin sein. Das Polyamin kann aliphatisch, cycloaliphatisch, heterocyclisch oder aromatisch sein. Beispiele für die Polyamine umfassen: Alkylenpolyamine, Hydroxygruppen-enthaltende Polyamine, Arylpolyamine und heterocyclische Polyamine.

Die Alkylenpolyamine umfassen solche der folgenden Formel



5

worin n im Bereich von 1 bis etwa 10 und z.B. im Bereich von 2 bis etwa 7, oder von 2 bis etwa 5 liegt, und die "Alkylen"-Gruppe 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatome, wie z.B. 2 bis etwa 6, oder 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatome aufweist;

die Reste R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine aliphatische Gruppe, eine Hydroxyl- oder Amin-substituierte aliphatische Gruppe von jeweils bis zu etwa 30 Kohlenstoffatome stehen. Typischerweise bedeutet R<sup>5</sup> H oder Niedrigalkyl (eine Alkylgruppe mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatome), insbesondere H. Solche Alkylenpolyamine umfassen: Methylpolyamine, Ethylenpolyamine, Butylenpolyamine, Propylenpolyamine, Pentylenpolyamine, Hexylenpolyamine und Heptylenpolyamine. Die höheren Homologen solcher Amine und verwandte Aminoalkyl-

10 substituierte Piperazine sind ebenfalls eingeschlossen.

15

Spezifische Alkylenpolyamine zur Herstellung der Polyalken-substituierte Amine sind die folgenden: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylen-

20 diamin, 3-Dimethylaminopropylamin, Trimethylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, Octamethylendiamin, Di (Heptamethylen) triamin, Tripropylen-tetramin, Pentaethylenhexamin, Di (trimethylen-triamin), N-(2-Aminoethyl) piperazin und 1,4-Bis-(2-Aminoethyl) piperazin.

Ethylenpolyamine, wie die vorstehend genannten, sind besonders aus Gründen der Kosten und

25 Effektivität geeignet. Solche Polyamine sind im Detail im Kapitel "Diamine und höhere Amine" in Encyclopedia of Chemical Technology, zweite Ausgabe, Kirk - Othemer, Band 7, Seiten 27-39, Interscience Publishers, Abteilung von John Wiley & Sons, 1965 beschrieben. Solche Verbindungen werden am bequemsten durch die Umsetzung eines Alkylenchlorids mit Ammoniak oder durch Umsetzung eines Ethylenimins mit einem ringöffnenden Reagenz wie Ammoniak,

30 hergestellt. Diese Reaktionen führen zur Herstellung von komplexen Gemischen von Alkylenpolyaminen, einschließlich cyclischer Kondensationsprodukte wie Piperazinen.

Andere geeignete Typen von Polyamingemischen sind die durch Stripping der vorstehend beschriebenen Polyamingemische als Rückstand gebildeten und häufig als "Polyamin-Sumpf"

35 bezeichneten Produkte. Im allgemeinen sind Alkylenpolyamin-Sumpfprodukte solche, die weniger als zwei, gewöhnlich weniger als 1 Gew.% Material enthalten das unter etwa 200 °C siedet. Eine typisches Beispiel für solche Ethylenpolyaminsümpfe sind mit „E-100“ bezeichneten Pro-

dukte von Dow Chemical Company in Freeport, Texas. Diese Alkylenpolyamin-Sümpfe umfassen cyclische Kondensationsprodukte wie Piperazin und höhere Analoga von Diethylentriamin, Triethylenetetramine und dergleichen.

- 5 Hydroxylgruppen-enthaltende Polyamine umfassen: Hydroxyalkylalkylenpolyamine mit einem oder mehreren Hydroxyalkyl-Substituenten an den Stickstoffatomen. Solche Polyamine können durch Umsetzen der vorstehend beschriebenen Alkylenpolyamine mit einem oder mehreren Alkylenoxiden (z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid) hergestellt werden. Ähnliche Alkylenoxid-Alkanolamin-Reaktionsprodukte können auch beispielsweise die Produkte der Um-
- 10 setzung von primären, sekundären oder tertiären Alkanolamine mit Ethylen, Propylen oder höheren Epoxiden in einem Mol-Verhältnis von 1:1 bis 1:2 sein. Reaktantenverhältnisse und Temperaturen zur Durchführung solcher Umsetzungen sind dem Fachmann bekannt.

- In einer anderen Ausführungsform kann das Hydroxyalkyl-substituierte Alkylenpolyamin, eine
- 15 Verbindung sein in der die Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxy-Niedrigalkylgruppe ist, d.h. weniger als acht Kohlenstoffatomen aufweist. Beispiele für solche Hydroxyalkyl-substituierten Polyamine umfassen N-(2-Hydroxyethyl) ethylendiamin (auch bekannt als 2 - (2-Aminoethylamino) ethanol), N, N-Bis (2-hydroxyethyl) ethylendiamin, 1 - (2 - Hydroxyethyl) piperazin, monohydroxypropyl substituiertes Diethylentriamin, Dihydroxypropyl-substituiertes Tetraethylenpentamin
- 20 und N-(3-Hydroxybutyl) tetramethylendiamin.

Arylpolyamine sind Analoga zu den oben genannten aromatischen Monoamine. Beispiele für Arylpolyamine umfassen: N, N'-Di-n-butyl-para-phenylendiamin und Bis-(para-aminophenyl) methan.

- 25 Heterocyclische Mono- und Polyamine können, umfassen: Aziridine, Azetidine, Azolidine, Pyridine, Pyrrole, Indole, Piperidine, Imidazole, Piperazine, Isoindole, Purine, Morpholine, Thiomorpholine, N-Aminoalkylmorpholine, N-aminoalkylthiomorpholines, N-Aminoalkylpiperazine, N, N'-Diamino-Alkylpiperazine, Azepine, Azocine, Azonine, Azecine und Tetra-, Di- und Perhydroderivate von jeder der vorstehenden Verbindungen und Gemische von zwei oder mehreren dieser
- 30 heterocyclischen Amine. Typische heterocyclische Amine sind gesättigte 5 - und 6-gliedrige heterocyclische Amine, die nur Stickstoff, Sauerstoff und / oder Schwefel im Heterocyclus aufweisen, insbesondere Piperidine, Piperazine, Thiomorpholine, Morpholine, Pyrrolidine und dergleichen. Piperidin, Aminoalkyl-substituierte Piperidine, Piperazin, Aminoalkyl-substituierte Piperazine, Morpholin, Aminoalkyl-substituierte Morpholine, Pyrrolidin und Aminoalkyl-
- 35 substituierte Pyrrolidine sind besonders bevorzugt. Gewöhnlich sind die Aminoalkylsubstituenten an einem Stickstoffatom gebunden, das Teil des Heterocyclus ist

Spezielle Beispiele solcher heterocyclischer Amine umfassen N-Aminopropylmorpholin, N-Aminoethylpiperazin und N, N'-Diaminoethylpiperazin. Hydroxy-heterocyclische Polyamine sind auch geeignet, Beispiele umfassen: N-(2-Hydroxyethyl) cyclohexylamin, 3-Hydroxycyclopentylamin, parahydroxy-anilin und N-Hydroxyethylpiperazin.

5

Beispiele von Polyalken-substituierten Amine sind die folgenden: Poly (propylen) amin, Poly (buten)-amin, N, N-dimethylpolyisobutyleneamine; polybutenemorpholine N-, N-Poly (buten)-ethylendiamin, N-Poly (propylen) trimethylendiamin, N-Poly (buten), Diethylentriamin, N', N'-Poly (buten) Tetraethylenpentamin und N, N-Dimethyl-N'poly (propylen) -1,3-propylendiamin.

10

Das zahlenmittlere Molekulargewichts solcher Polyalken-substituierten Amine beträgt etwa 500 bis etwa 5000, wie z.B. 1000 bis etwa 1500 oder etwa 500 bis etwa 3000.

15

Jedes der oben genannten Polyalken-substituierten Amine, die sekundäre oder primäre Amine sind, können zu tertiären Aminen mit Alkylierungsmitteln alkyliert werden, welche auch als Quaternisierungsmittel bekannt sind, wie Dialkylsulfate, Alkylhalogenide, Hydrocarbyl-substituierte Carbonate; Hydrocarbylepoxiden in Kombination mit einer Säure und Mischungen davon. Wenn bestimmte Quaternisierungsmittel, wie Alkylhalogenide oder Dialkylsulfate verwendet werden, so kann es erforderlich sein, eine Base oder basische Mittel, wie Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, bereitzustellen, um die freie tertiäre Aminform zu ergeben. Primäre Amine erfordern zwei Äquivalenten Alkylierungsmittel und zwei Äquivalente Base, um ein tertiäres Amin zu erhalten. In einer anderen Ausführungsform kann die Alkylierung von primären Aminen häufig in vier aufeinanderfolgenden Schritten durchgeführt werden, zunächst eine Behandlung mit dem Alkylierungsmittel gefolgt von einer zweiten Behandlung mit einer Base und dann Wiederholen der beiden Schritte. In einer anderen Ausführungsform wird die Alkylierung eines primären Amins in einem Schritt erfolgen, beispielsweise unter Verwendung von zwei Mol Alkylhalogenid in Gegenwart eines Überschusses von heterogenen Base, wie Natriumcarbonat. Das Polyamin kann in an sich bekannter Weise erschöpfend oder partiell alkyliert sein.

20

25

30

In einer anderen Ausführungsform kann die Alkylierung primärer Amine und sekundärer Amine zu tertiären Aminen mit Epoxiden erfolgen. Anders als mit den Alkylhalogeniden, ist bei Verwendung eines Epoxids keine Behandlung mit Base erforderlich, um das freie Amin zu erhalten. Typischerweise wird bei Alkylierung von Aminen mit Epoxiden mindestens ein Mol Epoxid für jedes Wasserstoffatom am Amin eingesetzt. Bei der Alkylierung zum tertiären Amin mit einem Epoxid sind weder zusätzliche Säure noch Base erforderlich.

35

Weiterhin besonders bevorzugt ist Polyisobutendimethylamin erhältlich durch Hydroformylierung von Polyisobuten ( $M_n$  1000) und anschließende reduktive Aminierung mit Dimethylamin, siehe Example B der WO 2008/060888.

**5 A3.4) Reaktionsprodukte eines hydrocarbylsubstituierten Acylierungsmittels und einer Verbindung enthaltend ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom und zusätzlich enthaltend wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe**

Derartige Verbindungen sind z.B. beschrieben in der WO2013/000997 der Anmelderin, worauf  
10 hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Als geeignete Hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäure-Verbindungen, bzw. hydrocarbylsubstituierten Acylierungsmittels sind zu nennen:

15 Die eingesetzten Polycarbonsäure-Verbindungen sind aliphatische zwei- oder mehrwertige (wie z.B. 3- oder 4-wertig), insbesondere von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, sowie Analoga davon, wie Anhydride oder Niedrigalkylester (teilweise oder vollständig verestert), und gegebenenfalls durch einen oder mehrere (wie z.B. 2 oder 3), insbesondere einem langkettigen Alkylrest und/oder einem hochmolekularen Hydrocarbylrest, insbesondere einem Polyalkylenrest substituiert. Beispiele sind  $C_3$  – $C_{10}$  Polycarbonsäuren, wie die Dicarbonsäuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, und deren verzweigte Analoga; sowie die Tricarbonsäure Citronensäure; sowie Anhydride oder Niedrigalkylester davon. Die Polycarbonsäure-Verbindungen können auch aus den entsprechenden einfach ungesättigten Säuren und Addition wenigstens eines langkettigen Alkylrests und/oder hochmolekularen Hydrocarbylrests erzeugt werden. Beispiele geeigneter einfach ungesättigter Säuren sind Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure.  
25

Der hydrophobe „langkettige“ oder „hochmolekulare“ Hydrocarbylrest, welcher für die ausreichende Löslichkeit des quaternisierten Produkts im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis 20.000, wie z.B. 113 bis 10.000, oder 200 bis 10.000 oder  
30 350 bis 5.000, wie z.B. 350 bis 3.000, 500 bis 2.500, 700 bis 2.500, oder 800 bis 1.500. Als typische hydrophobe Hydrocarbylreste sind zu nennen Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste, z.B. mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 3.500 bis 5.000, 350 bis 3.000, 500 bis 2.500, 700 bis 2.500 und 800 bis 1.500.

35 Geeignete Hydrocarbyl substituierte Verbindungen sind z.B. beschrieben in der DE 43 19 672 und der WO2008/138836.

Geeignete Hydrocarbyl-substituierte Polycarbonsäure-Verbindungen umfassen auch polymere, insbesondere dimere Formen solcher Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure-Verbindungen. Dimere Formen enthalten z.B. zwei Säureanhydridgruppen welche unabhängig voneinander im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren mit der quaternisierbaren Stickstoff-  
5 verbindung umgesetzt werden können.

Die mit obiger Polycarbonsäure-Verbindung reaktiven, quaternisierbaren Stickstoff-Verbindungen sind ausgewählt unter

- 10 a) Hydroxyalkyl-substituierten Mono- oder Polyaminen mit wenigstens einer quaternisierten (z.B. Cholin) oder quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe,  
b) geradkettigen oder verzweigtem, cyclischen, heterocyclischen, aromatischen oder nicht-aromatischen Polyaminen mit wenigstens einer primären oder sekundären (anhydridreak-  
15 tiven) Aminogruppe und mit wenigstens einer quaternisierten oder quaternisierbaren, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe;  
c) Piperazinen.

Insbesondere ausgewählt sind die quaternisierbaren Stickstoff-Verbindungen unter

- 20 d) Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Monoaminen und Hydroxyalkyl-substituierten primären, sekundären, tertiären oder quartären Diaminen.  
e) geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer sekundären Aminogruppe; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer tertiären Aminogruppe; Di- oder Polyaminen mit wenigstens einer primären und wenigstens einer quartären Aminogruppe; aromatischen carbo-cyclischen Diaminen mit zwei primären Aminogruppen; aromatischen heterocyclischen Polyaminen mit zwei primären Ami-  
25 nogruppen; aromatischen oder nichtaromatischen Heterozyklen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe;

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

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



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

Geeignete „Diamine“ sind Alkylendiamine, sowie die N-alkylsubstituierten Analoga davon, wie N-monoalkylierten Alkylendiamine und die N,N- oder N, N'-dialkylierten Alkylendiamine. Alkylen steht insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1-7</sub> oder C<sub>1-4</sub>-Alkylen, wie oben definiert. Alkyl steht insbesondere für C<sub>1-4</sub>-Alkyl gemäß obiger Definition. Beispiele sind insbesondere Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin und Isomere davon, Pentandiamin und Isomere davon, Hexandiamin und Isomere davon, Heptandiamin und Isomere davon, sowie ein- oder mehrfach, wie z.B. ein- oder zweifach C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylierte, wie z.B. methylierte, Derivate der vorher genannten Diamin-Verbindungen, wie 3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA), N,N-Diethylaminopropylamin, und N,N-Dimethylaminoethylamin.

Geeignete geradkettige „Polyamine“ sind beispielsweise Dialkylentriamin, Trialkylentetramin, Tetraalkylenpentamin, Pentaalkylenhexamin, sowie die N-alkylsubstituierten Analoga davon, wie N-monoalkylierten und die N,N- oder N, N'-dialkylierten Alkylenpolyamine. Alkylen steht insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1-7</sub> oder C<sub>1-4</sub>-Alkylen, wie oben definiert. Alkyl steht insbesondere für C<sub>1-4</sub>-Alkyl gemäß obiger Definition.

Beispiele sind insbesondere Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylenetetramin, Tetrapropylenpentamin, Pentapropylenhexamin, Dibutylentriamin, Tributylentetramin, Tetrabutylpentamin, Pentabutylhexamin; sowie die N,N-Dialkylderivate davon, insbesondere die N,N-Di-C<sub>1-4</sub>-alkylderivate davon. Als Beispiele können genannt werden: N,N-Dimethyldimethylentriamin, N,N-Diethyldimethylentriamin, N,N-Dipropyldimethylentriamin, N,N-Dimethyldiethylen-1,2-triamin, N,N-Diethyldiethylen-1,2-triamin, N,N-Dipropyldiethylen-1,2-triamin, N,N-Dimethyldipropylen-1,3-triamin (i.e. DMAPAPA), N,N-Diethyldipropylen-1,3-triamin, N,N-Dipropyldipropylen-1,3-triamin, N,N-Dimethyldibutyl-1,4-triamin, N,N-Diethyldibutyl-1,4-triamin, N,N-Dipropyldibutyl-1,4-triamin, N,N-Dimethyldipentyl-1,5-triamin, N,N-Diethyldipentyl-1,5-triamin, N,N-Dipropyldipentyl-1,5-triamin, N,N-Dimethyldihexyl-1,6-triamin, N,N-Diethyldihexyl-1,6-triamin und N,N-Dipropyldihexyl-1,6-triamin,

„Aromatische carbocyclischen Diamine“ mit zwei primären Aminogruppen sind die diaminosubstituierten Derivate von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Fluoren, Inden und Phenanthren.

5 „Aromatische oder nicht-aromatische heterocyclische Polyamine“ mit zwei primären Aminogruppen sind die mit zwei Aminogruppen substituierten Derivate von folgenden Heterocyclen:

- 5- oder 6-gliedriges gesättigtes oder einfach ungesättigtes Heterocyclen, enthaltend ein bis zwei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder, z. B. Tetrahydrofuran, Pyrrolidin, Isoxazolidin, Isothiazolidin, Pyrazolidin, Oxazolidin, Thiazolidin, Imidazolidin, Pyrrolin, Piperidin, Piperidinyl, 1,3-Dioxan, Tetrahydropyran, Hexahydropyridazin, Hexahydropyrimidin, Piperazin;

- 5-gliedrige aromatische Heterocyclen, enthaltend neben Kohlenstoffatomen ein, zwei oder drei Stickstoffatome oder ein oder zwei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder, z. B. Furan, Thian, Pyrrol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol und 1,3,4-Triazol; Isoxazol, Isothiazol, Thiadiazol, Oxadiazol

- 6-gliedrige Heterocyclen enthaltend neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei bzw. ein, zwei oder drei Stickstoffatome als Ringglieder, z. B. Pyridinyl, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazinyl, 1,2,4-Triazin , 1,3,5-Triazin-2-yl;

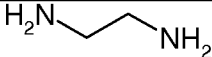
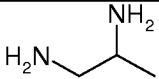
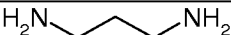
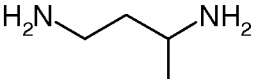

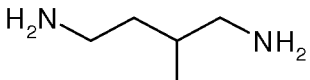
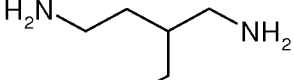
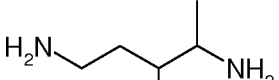
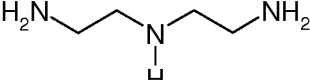
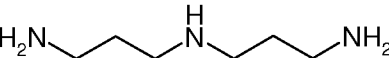
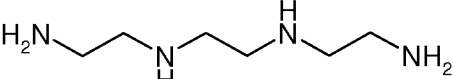
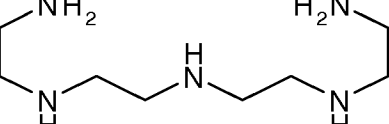
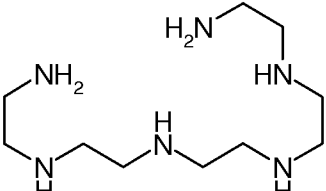
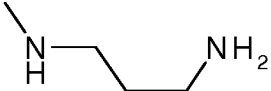
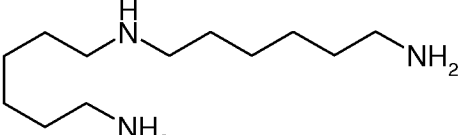
„Aromatische oder nichtaromatische Heterozyklen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe“ sind beispielsweise die oben genannten N-Heterocyclen, welche an wenigstens einem Ring-N-Atom aminoalkyliert sind, und insbesondere eine Amino- C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe tragen.

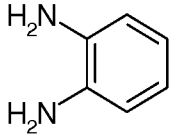
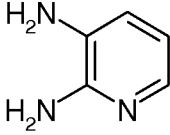
„Aromatischen oder nichtaromatischen Heterozyklen mit einer tertiären Aminogruppe und einer Hydroxyalkylgruppe“ sind beispielsweise die oben genannten N-Heterocyclen, welche an wenigstens einem Ring-N-Atom hydroxyalkyliert sind, und insbesondere eine Hydroxy-C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe tragen.

Folgende Gruppen einzelner Verbindungsklassen quaternisierbarer Stickstoffverbindungen seien insbesondere genannt:

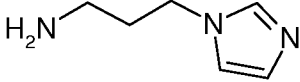
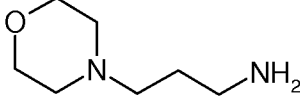
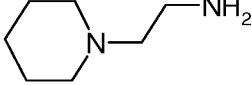
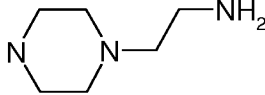
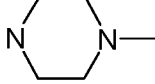
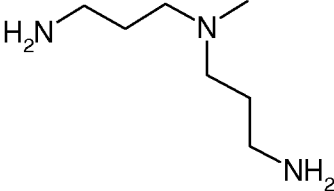
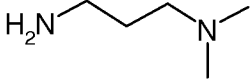
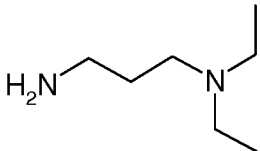
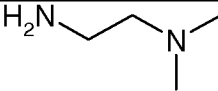
35 Gruppe 1:

NAME	FORMEL
<i>Diamine mit primärem zweiten N-Atom</i>	

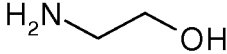
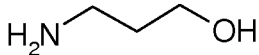
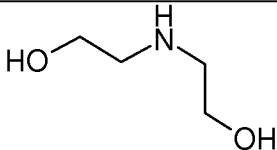
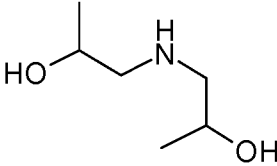
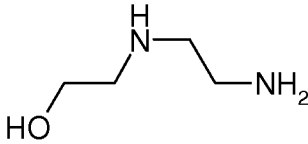
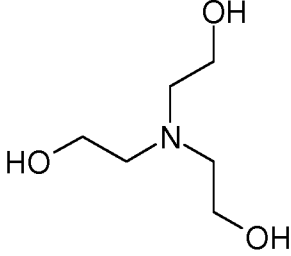
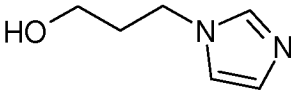
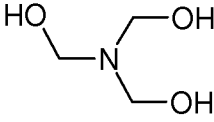
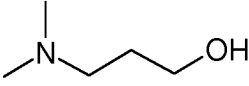
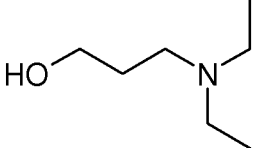
Ethylendiamin	
1,2-Propylendiamin	
1,3-Propylendiamin	
Isomere Butylendiamine, wie z.B.	
1,5-Pentylendiamin	
Isomere Pentandiamine, wie z.B.	
Isomere Hexandiamine, wie z.B.	
Isomere Heptandiamine, wie z.B.	
<b><i>Di- und Polyamine mit sekundärem zweitem N-Atom</i></b>	
Diethylentriamin (DETA)	
Dipropylentriamin (DPTA), 3,3'-Iminobis(N,N-dimethylpropylamin)	
Triethyltetramin (TETA)	
Tetraethylenpentamin (TEPA)	
Pentaethylenhexamin	
N-Methyl-3-amino-1-propylamin	
Bishexamethylentriamin	

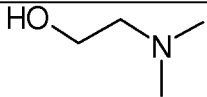
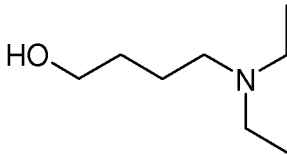
<i>Aromaten</i>	
Diaminobenzole, wie z.B.	
Diaminopyridine, wie z.B.	

Gruppe 2:

NAME	FORMEL
<b>Heterozyklen</b>	
1-(3-Aminopropyl)imidazol	
4-(3-Aminopropyl)-morpholin	
1-(2-Aminoethyl)piperidin	
2-(1-Piperazinyl)ethylamin (AEP)	
N-Methylpiperazin	
<b>Amine mit tertiärem zweitem N-Atom</b>	
3,3-Diamino-N-methyldipropylamin	
3-Dimethylamino-1-propylamin (DMAPA)	
N,N-Diethylaminopropylamin	
N,N-Dimethylaminoethylamin	

Gruppe 3:

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

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

Die Umsetzung der Hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure-Verbindung mit der quaternisierbaren Stickstoffverbindung kann unter thermisch kontrollierten Bedingungen erfolgen, so dass im Wesentlichen keine Kondensationsreaktion erfolgt. Insbesondere ist dann keine Bildung von Reaktionswasser zu beobachten. Insbesondere erfolgt eine derartige Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80, insbesondere 20 bis 60 oder 30 bis 50 °C. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 1 Minute bis zu etwa 10 Stunden liegen. Der Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 2 atm Druck, insbesondere aber etwa bei Normaldruck erfolgen. Beispielsweise ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig

Insbesondere kann die Reaktion auch unter erhöhten, eine Kondensation begünstigenden Temperaturen, z. B. im Bereich von oder 90 bis 100 °C oder 100 bis 170 °C erfolgen. Die Reaktionsdauer kann dabei im Bereich von wenigen Minuten oder einigen Stunden, wie z.B. etwa 1 Minute bis zu etwa 10 Stunden liegen. Der Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 2 atm Druck, insbesondere aber etwa bei Normaldruck erfolgen.

Die Reaktanden werden insbesondere in etwa äquimolaren Mengen vorgelegt, gegebenenfalls ist ein geringer, z. B. 0,05 bis 0,5-facher, wie z.B. 0,1 bis 0,3 facher, molarer Überschuss der Polycarbonsäureverbindung wünschenswert. Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten inerten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, vorgelegt werden. Typischen Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol. Das Lösungsmittel kann beispielsweise auch dazu dienen, Kondensationswasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Insbesondere werden die Reaktionen aber ohne Lösungsmittel durchgeführt.

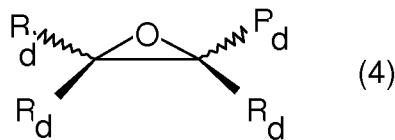
Das so gebildete Reaktionsprodukt kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel entfernt werden. Gewöhnlich ist dies aber nicht zwingend notwendig, so dass das Reaktionsprodukt ohne weitere Aufreinigung in den nächsten Syntheseschritt, der Quaternisierung, überführt werden kann.

Besonders zu nennen ist das Kondensationsprodukt von Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (Glissopal® SA der Fa. BASF hergestellt aus Polyisobuten (Mn 1000) und Maleinsäureanhydrid in bekannter Weise) und N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan (CAS 109-55-7), siehe Herstellungsbeispiel 1 der WO 2013/000997.

5

#### A4) Quaternisierungsmittel:

10 )In einer weiteren besonderen Ausführungsform erfolgt die Quaternisierung des mindestens einen quaternisierbaren tertiären Stickstoffatoms mit mindestens einem Quaternisierungsmittel ausgewählt aus Epoxiden, insbesondere Hydrocarbyl-Epoxiden.



15 wobei die darin enthaltenen  $R_d$  Reste gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen, wobei der Hydrocarbylrest wenigstens 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist. Insbesondere sind dies aliphatische oder aromatische Reste, wie z.B. lineare oder verzweigte  $C_{1-10}$ -Alkylreste oder aromatische Reste, wie Phenyl oder  $C_{1-4}$ -Alkylphenyl.

20 Als Hydrocarbyl-Epoxide eignen sich beispielsweise aliphatische und aromatische Alkylenoxide, wie insbesondere  $C_{2-12}$ -Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1,2-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-pentenoxid, 1,2-Decenoxid, 1,2-Dodecenoxid oder 4-Methyl-1,2-pentenoxid; sowie aromaten-substituierte Ethylenoxide, wie gegebenenfalls substituiertes Styroloxid, insbesondere Styroloxid oder 4-Methyl-styroloxid.

30 Im Falle der Verwendung von Epoxiden als Quaternisierungsmittel werden diese in Gegenwart von freien Säuren, insbesondere in Gegenwart von freien Hydrocarbyl-substituierten ungesättigten, insbesondere gesättigten, gegebenenfalls substituierten, insbesondere unsubstituierten Protonensäuren, wie vor allem mit Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäuren, insbesondere Hydrocarbyl-substituierten  $C_3$ - $C_{28}$  oder  $C_3$ - $C_{12}$ -Dicarbonsäuren, insbesondere unsubstituierten, gesättigten  $C_3$ - $C_6$  Dicarbonsäure eingesetzt..

35 Geeignete Dicarbonsäuren sind dabei gesättigte Säuren, wie Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin, Pimelin-, Suberin-, Azelain-, Sebacinsäure, Undecandisäure und Dodecandisäure oder hö-



hermolekulare Säuren, wie Terta-, Hexa- oder Octadecandisäure substituierte Säuren, wie Äpfelsäure,  $\alpha$ -Ketoglutarsäure, Oxalessigsäure; Glutaminsäure; Asparaginsäure; und ungesättigte Säuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure; wie insbesondere Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin und Pimelinsäure.

5

Weiterhin geeignet sind aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. Phthalsäure.

Falls erforderlich oder gewünscht können auch hydrocarbylsubstituierte Dicarbonsäuren in ihrer Anhydridform eingesetzt werden. Für die Quaternisierung wird die Ringöffnung des Anhydrids  
10 dann durch Zugabe von Wasser bewirkt.

Weitere Ausgestaltungen zu Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäuren:

Die Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäuren können durch Hydrolyse der entsprechenden  
15 Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäureanhydride in prinzipiell bekannter Weise hergestellt werden, wie beispielsweise in DE 2443537 beschrieben. Die Hydrolyse wird vorzugsweise mit stöchiometrischen Mengen Wasser bei Temperaturen von 50 bis 150°C durchgeführt, es kann aber auch ein Überschuss an Wasser eingesetzt werden. Die Hydrolyse kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Typische Beispiele  
20 sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol, Xylol oder geradkettige und verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Naphthene. Das Lösungsmittel kann nach der Hydrolyse entfernt werden, vorzugsweise verbleibt es aber und wird als Lösungsmittel oder Co-Solvent für die anschließende Quaternisierung verwendet.

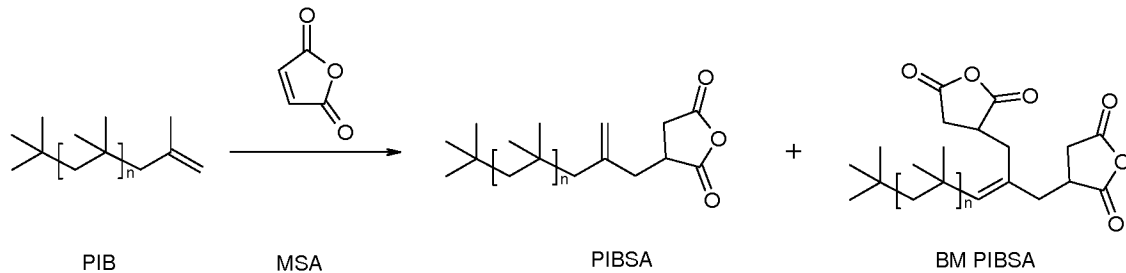
25 Bevorzugte Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäureanhydride sind Hydrocarbyl-substituierte Bernsteinsäureanhydride, wie sie beispielsweise von der Fa. Pentagon vertrieben werden: n-Dodecenyln-bernsteinsäureanhydrid CAS 19780-11-1, n-Octadecenyln-bernsteinsäureanhydrid CAS. 28777-98-2, i-Octadecenyln-bernsteinsäureanhydrid CAS. 28777-98-2, i-Hexadecenyln-bernsteinsäureanhydrid/i-Octadecenyln-bernsteinsäureanhydrid CAS 32072-96-1 &  
30 28777-98-2, n-Octenyln-bernsteinsäureanhydrid CAS 26680-54-6. Tetrapropenyln-bernsteinsäureanhydrid CAS. 26544-38-7.

Weiterhin bevorzugt ist Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid (PIBSA). Die Herstellung von PIBSA aus Polyisobuten (PIB) und Maleinsäureanhydrid (MSA) ist prinzipiell bekannt und führt  
35 zu einem Gemisch von PIBSA und bismaleiniertem PIBSA (BM PIBSA, siehe bitte Schema 1 unten), welches generell nicht aufgereinigt, sondern als solches weiterverarbeitet wird. Das Verhältnis der beiden Komponenten zueinander kann als Bismaleinierungsgrad (BMG) angege-

ben werden. Der BMG ist prinzipiell bekannt (siehe US 5,883,196) und wird bestimmt wie in US 5,883,196 beschrieben.

Schema 1

5



Insbesondere bevorzugt ist PIBSA mit einem Bismaleinierungsgrad bis zu 30, bevorzugt bis zu 25 und besonders bevorzugt bis zu 20%. In der Regel beträgt der Bismaleinierungsgrad mindestens 2, bevorzugt mindestens 5 und besonders bevorzugt mindestens 10%. Die gezielte Herstellung ist beispielsweise in US 5,883,196 beschrieben. Für die Herstellung ist insbesondere hochreaktives PIB (HR-PIB) mit  $M_n$  im Bereich von 500 bis 3000, beispielsweise 550 bis 2500, 800 bis 1200 oder 900 bis 1100 geeignet.  $M_n$  wird dabei mittels GPC bestimmt wie in US 5,883,196 beschrieben. Besonders bevorzugtes PIBSA hergestellt aus HR-PIB ( $M_n = 1000$ ) hat Verseifungszahlen von 85-95 mg KOH/g.

Ein nicht-limitierendes Beispiel für ein besonders geeignetes PIBSA ist Glissopal® SA F der Fa. BASF hergestellt aus HR-PIB ( $M_n = 1000$ ) mit einem Bismaleinierungsgrad von 15% und einer Verseifungszahl von 90 mg KOH/g.

Es ist auch denkbar, wenn auch weniger bevorzugt, die oben genannten Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäureanhydride statt mit Wasser mit einem Alkohol, bevorzugt einem Monoalkohol, besonders bevorzugt einem Alkanol, oder einem Amin zum entsprechenden Monoester bzw. Monoamid der Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäuren umzusetzen. Wichtig ist dabei, dass bei einer derartigen Umsetzung eine Säurefunktion im Molekül verbleibt.

Wird die Quaternisierung in Gegenwart eines Alkohols durchgeführt, so wird für eine derartige Umsetzung der Hydrocarbyl-substituierten Dicarbonsäureanhydride bevorzugt der gleiche Alkohol eingesetzt, wie als Lösungsmittel in der Quaternisierung, also bevorzugt 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol, sowie Butyldiglykol, Butylglykol, Methoxypropoxypropanol oder Butoxydipropanol.

Eine derartige Alkoholyse wird vorzugsweise mit stöchiometrischen Mengen Alkohol oder Amin bei Temperaturen von 50 bis 150°C durchgeführt, es kann aber auch ein Überschuss an Alkohol oder Amin, bevorzugt Alkohol eingesetzt werden. Dieser verbleibt dann zweckmäßigerweise im Reaktionsgemisch und dient in der nachfolgenden Quaternisierung als Lösungsmittel.

5

#### A5) Herstellung erfindungsgemäßer Additive:

##### a) Quaternisierung

10 Die Quaternisierung mit einem Epoxid der Formel (4) erfolgt grundsätzlich in Anlehnung an bekannte Verfahren. Liegt die Siedetemperatur einer Komponente des Reaktionsgemisches, insbesondere des Epoxides, bei Normaldruck oberhalb der Reaktionstemperatur, wird die Reaktion zweckmäßigerweise in einem Autoklaven durchgeführt.

15 Beispielsweise wird in einem Autoklaven eine Lösung des tertiärenamins mit der organischen hydrocarbylsubstituierten Dicarbonsäure (wie z.B. Polyisobutenbernsteinsäure) in den erforderlichen in etwa stöchiometrischen Mengen versetzt. Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 2,0, 0,2 bis 1,5, oder 0,5 bis 1,25 Äquivalente an Dicarbonsäure einsetzen. Insbesondere werden aber etwa annähernd molare Anteile der Dicarbonsäure eingesetzt. Anschließend wird ausreichend mit N<sub>2</sub> gespült, sowie ein geeigneter Vordruck eingestellt und das Epoxid (z.B. Propylenoxid) wird in den erforderlichen stöchiometrischen Mengen bei einer Temperatur zwischen 20°C und 180°C zudosiert. Pro Äquivalent an quaternisierbarem tertiären Stickstoffatom kann man z.B. 0,1 bis 4,0, 0,2 bis 3, oder 0,5 bis 2 Äquivalente an Epoxid einsetzen. Insbesondere werden aber etwa 1 bis 2 Äquivalente Epoxid in Relation zum tertiären Amin eingesetzt, um die tertiäre Amingruppe vollständig zu quaternisieren. 25 Insbesondere kann auch ein molarer Überschuss an Alkylenoxid eingesetzt werden, wodurch die freie Carboxylgruppe der Dicarbonsäure teilweise oder vollständig verestert wird. Anschließend wird über einen geeigneten langen Zeitraum von wenigen Minuten bis etwa 24 Stunden, wie z.B. etwa 10 h bei einer Temperatur zwischen 20°C und 180°C (z.B. 50°C) nachgerührt, abgekühlt, wie z.B. auf etwa 20 bis 50°C, mit N<sub>2</sub> gespült und der Reaktor entleert. 30

Die Umsetzung kann dabei bei etwa 0,1 bis 20 bar, wie z.B. 1 bis 10 oder 1,5 bis 5 bar Druck erfolgen. Die Umsetzung kann aber auch bei Normaldruck erfolgen. Insbesondere ist eine Inertgas-Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff, zweckmäßig.

35

Falls erforderlich können die Reaktanden in einem geeigneten inerten organischen aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel oder einem Gemisch davon, für die Quaternisierung

vorgelegt werden. Typische Beispiele sind z.B. Lösungsmittel der Solvesso Serie, Toluol oder Xylol oder 2-Ethylhexanol, oder 2-Propylheptanol, sowie Butyldiglykol, Butylglykol, Methoxypropoxypropanol, Butoxydipropanol oder geradkettige und verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine oder Naphthene. Die Quaternisierung kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

Die Quaternisierung kann in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels durchgeführt werden, gegebenenfalls auch in Kombination mit einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel. Geeignete protische Lösungsmittel haben insbesondere eine Dielektrizitätskonstante (bei 20°C) von größer 7. Das protische Lösungsmittel kann eine oder mehrere OH-Gruppen enthalten und kann auch Wasser sein. Geeignete Lösungsmittel können auch Alkohole, Glykole und Glykolether sein. Insbesondere können geeignete protische Lösungsmittel solche sein, die in WO 2010132259 genannt sind. Insbesondere geeignete Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, alle Isomeren des Butanols, alle Isomeren des Pentanols, alle Isomeren des Hexanols, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, sowie auch Gemische verschiedener Alkohole. Die Anwesenheit eines protischen Lösungsmittels kann den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit der Quaternisierung positiv beeinflussen.

#### b) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

Das so gebildete Reaktionsendprodukt kann theoretisch weiter aufgereinigt oder das Lösungsmittel kann entfernt werden. Gegebenenfalls kann überschüssiges Reagenz, wie beispielsweise überschüssiges Epoxid, entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Einleiten von Stickstoff bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck geschehen. Um die weitere Prozessierbarkeit der Produkte zu verbessern kann aber auch nach der Reaktion Lösungsmittel zugesetzt werden, wie z.B. Lösungsmittel der Solvesso Reihe, 2-Ethylhexanol, oder im Wesentlichen aliphatische Lösungsmittel. Gewöhnlich ist dies aber nicht zwingend notwendig, so dass das Reaktionsprodukt ohne weitere Aufreinigung als Additiv, gegebenenfalls nach Abmischung mit weiteren Additivkomponenten (s. unten) einsetzbar ist.

Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, dass die quaternisierten Ammoniumverbindungen einen Gewichtsverlust in einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) bei 350 °C von weniger als 50 Gew.-%, wie z.B. weniger als 40, weniger als 35, weniger als 30, weniger als 20 oder weniger als 15, wie z.B. bis zu 0 bis 5 Gew.-% Gewichtsverlust aufweisen.

Dazu wird eine thermogravimetrische Analyse (TGA) entsprechend der Norm ISO-4154 durchgeführt. Im Einzelnen wird im Test ein Lauf von 50° auf 900 °C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 20 °C pro Minute unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Fließgeschwindigkeit von 60 mL pro Minute durchgeführt.

5

### Verwendung

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

10

Unter den Buntmetallen sind dabei Kupfer und dessen Legierungen bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird die Korrosion von Stahloberflächen inhibiert.

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

20 Um eine Wirkung gegen Ablagerungen an Ventilen und/oder antistatische Wirkung zu zeigen, werden die beschriebenen Reaktionsprodukte dem Kraftstoffen in der Regel in Mengen von 10 bis 120, bevorzugt 20 bis 100 Gew. ppm und besonders bevorzugt von 30 bis 80 Gew. ppm zugesetzt.

25 Häufig werden die beschriebenen Reaktionsprodukte 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 Reaktionsprodukte, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Metalldeaktivatoren, Farbstoffe und/oder Lösungsmittel.

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

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

40

B1) Detergenz-Additive

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

- 5
- (Da) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (Db) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;
- 10 (Dc) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (Dd) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- 15 (De) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (Df) Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder
- 20 durch Carbamatgruppen terminiert sind;
- (Dg) Carbonsäureestergruppen;
- (Dh) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder
- 25 Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder
- (Di) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen.

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

35 kommen insbesondere Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylreste mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise jeweils 300 bis 5.000, besonders bevorzugt 300 bis 3.000, stärker bevorzugt 500 bis 2.500 noch stärker bevorzugt 700 bis 2.500 und insbesondere 800 bis 1.500 in Betracht.

40 Als Beispiele für obige Gruppen von Detergenz-Additiven seien die folgenden genannt:

Mono- oder Polyaminogruppen (Da) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwie-

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

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

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

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

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

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

metall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)-butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

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

Polyoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen (Df) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylcyclo-hexanolen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in der EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isobutylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

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

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



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

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

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

#### B2) Trägeröle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### B3) Kaltfließverbesserer

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

Typischerweise wird der Kaltfließverbesserer ausgewählt aus:

- 30 (K1) Copolymeren eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>-Olefins mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;  
(K2) Kammpolymeren;  
(K3) Polyoxyalkylenen;  
(K4) polaren Stickstoffverbindungen;  
(K5) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten; und  
35 (K6) Poly(meth)acrylsäureestern.

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

40 Geeignete C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>-Olefin-Monomere für die Copolymeren der Klasse (K1) sind beispielsweise solche mit 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Im zuletzt ge-

nannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal ( $\alpha$ -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch  $\alpha$ -Olefine, besonders bevorzugt  $\alpha$ -Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und vor allem Ethylen.

5

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

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

15

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

20

Geeignete Carbonsäurealkenylester sind beispielsweise  $C_2$ - bis  $C_{14}$ -Alkenylester, z.B. die Vinyl- und Propenylester, von Carbonsäuren mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der  $\alpha$ -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

25

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

30

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

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

40

Auch Terpolymere aus einem C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>- $\alpha$ -Olefin, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylester einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und einem C<sub>2</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkenylester einer gesättigten Monocarbonsäure mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen sind als Copolymere der Klasse (K1) geeignet. Derartige Terpolymere sind in der WO 2005/054314 beschrieben. Ein typisches derartiges Terpolymer ist aus Ethylen, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Vinylacetat aufgebaut.

Das wenigstens eine oder die weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren sind in den Copolymeren der Klasse (K1) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 45 Gew.-% und vor allem von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert. Der gewichtsmäßige Hauptanteil der Monomereinheiten in den Copolymeren der Klasse (K1) stammt somit in der Regel aus den C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>-Basis-Olefinen.

Die Copolymere der Klasse (K1) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 1000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10.000 und insbesondere von 1000 bis 8000 auf.

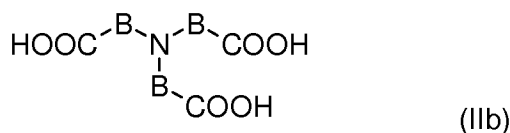
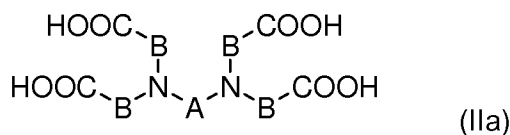
Typische Kammpolymere der Komponente (K2) sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem  $\alpha$ -Olefin oder einem ungesättigten Ester wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung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

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

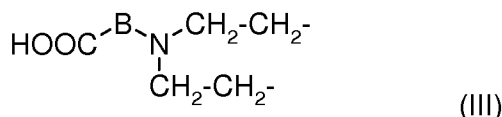
Als Komponente der Klasse (K4) geeignete polare Stickstoffverbindungen können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, insbesondere wenigstens zwei Substituenten in Form eines tertiären Stickstoffatoms der allgemeinen Formel  $>NR^7$ , worin  $R^7$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

Insbesondere ist die Komponente der Klasse (K4) ein öllösliches Umsetzungsprodukt aus mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly( $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Carbonsäuren) mit primären oder sekundären Aminen. Die diesem Umsetzungsprodukt zugrundeliegenden mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Poly( $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Carbonsäuren) enthalten vorzugsweise 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.

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<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylengruppe oder die Gruppierung



5 darstellt und die Variable B eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>19</sub>-Alkylengruppe bezeichnet. Die Verbindungen der allgemeinen Formel IIa und IIb weisen insbesondere die Eigenschaften eines WASA auf.

10 Weiterhin ist das bevorzugte öllösliche Umsetzungsprodukt der Komponente (K4), insbesondere das der allgemeinen Formel IIa oder IIb, ein Amid, ein Amidammoniumsalz oder ein Ammoniumsalz, in dem keine, eine oder mehrere Carbonsäuregruppen in Amidgruppen übergeführt sind.

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

20 C<sub>1</sub>- bis C<sub>19</sub>-Alkylengruppen der Variablen B sind vorzugsweise 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, Tetradecamethylen, Hexadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und insbesondere Methylen. Vorzugsweise umfasst die Variable B 1 bis 10, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

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

30 Meist sind diese den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (K4) zugrundeliegenden Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel HN(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> auf, in der die beiden Variablen R<sup>8</sup> unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C<sub>10</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylreste, insbesondere C<sub>14</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylreste bedeuten. Diese längerkettigen Alkylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die  
35 genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkylreste von natürlich vorkommenden Fettsäuren bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R<sup>8</sup> gleich.

40 Die genannten sekundären Amine können mittels Amidstrukturen oder in Form der Ammoniumsalze an die Polycarbonsäuren gebunden sein, auch kann nur ein Teil als Amidstrukturen und ein anderer Teil als Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen nur wenige oder keine

freien Säuregruppen vor. Vorzugsweise liegen die öllöslichen Umsetzungsprodukte der Komponente (K4) vollständig in Form der Amidstrukturen vor.

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

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

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.

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

25 Als Kaltfließverbesserer der Komponente der Klasse (K6) geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth)Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50.000 bis 500.000. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten C<sub>14</sub>- und C<sub>15</sub>-Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallowamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

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



## B4) Schmierfähigkeitsverbesserer

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

## 10 B5) Andere Korrosionsinhibitoren als das beschriebene Reaktionsprodukt

Geeignete Korrosionsinhibitoren sind z.B. Bernsteinsäureester, vor allem mit Polyolen, Fettsäurederivate, z.B. Ölsäureester, oligomerisierte Fettsäuren, substituierte Ethanol-amine und Produkte, die unter dem Handelsnamen RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Deutschland), Irgacor® L12 (BASF SE) oder HiTEC 536 (Ethyl Corporation) vertrieben werden.  
15

## B6) Demulgatoren

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

## B7) Dehazer

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

## B8) Antischaummittel

Geeignete Antischaummittel sind z.B. Polyether-modifizierte Polysiloxane, wie beispielsweise die unter dem Handelsnamen erhältlichen Produkte TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) und RHODOSIL (Rhône Poulenc).  
35

## B9) Cetanzahlverbesserer

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

## B10) Antioxidantien

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

#### B11) Metalldeaktivatoren

5

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

#### B12) Lösungsmittel

10

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

15

#### C) Kraftstoffe

20

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

25

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

30

35

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

40

Die erfindungsgemäße Verwendung in Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, betrifft auch Mischungen aus solchen Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen (Biodiesel). Derartige Mi-

schungen 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.

5

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 C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-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").

10

15

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

20

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.

25

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

30 Beispiele

#### GPC-Analytik

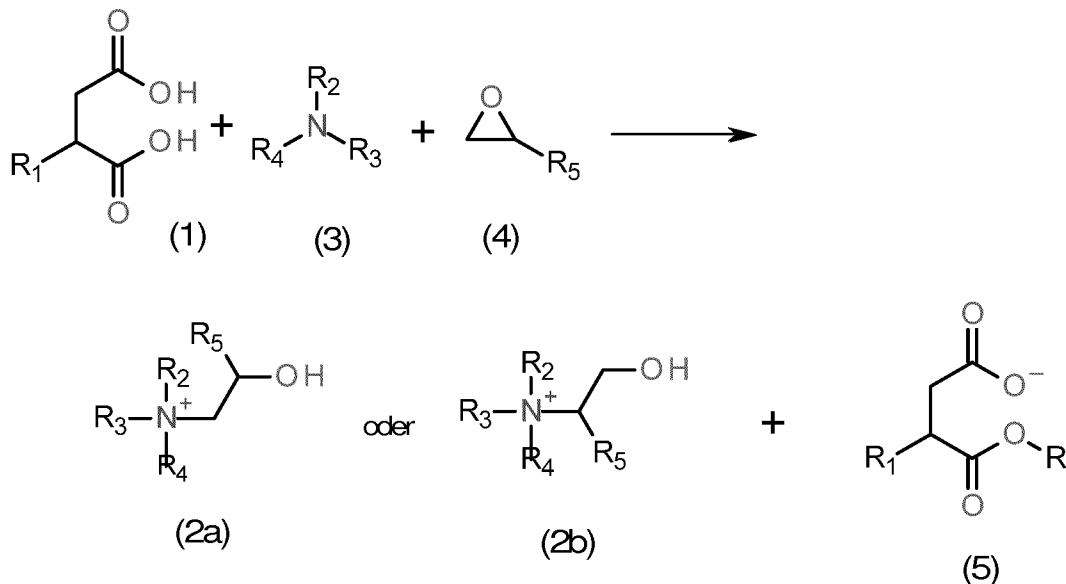
Wenn nicht anders angegeben wurde das massenmittlere  $M_w$  und zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polymere mittels Gel-Permeations-Chromatographie gemessen (GPC). GPC-Trennung erfolgte über zwei PLge Mixed B-Säulen (Agilent) in Tetrahydrofuran bei 35 °C. Die Kalibrierung erfolgte mittels eines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

35

40

## Herstellungsbeispiele

Herstellungsbeispiele 1 bis 4: Quaternisierung von tertiären Fettaminen mit Propylenoxid in Gegenwart verschiedener Hydrocarbyl-substituierter Bernsteinsäuren



$R_1$  steht dabei für langkettiges Hydrocarbyl;  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  entsprechen  $R_a$ ,  $R_b$  und  $R_c$  sind wie oben definiert;  $R_5$  entspricht  $R_d$  wie oben definiert; und  $R$  steht für H oder ist ein durch Veresterung mit dem Epoxid erzeugter Rest wie z.B.  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$

## a) Verwendete Reagenzien:

15 Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (PIBSA, Glissopal® SA, Fa. BASF):  
 Hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten 1000 in bekannter Weise. Soweit nicht anders angegeben wurden für die erfindungsgemäßen Herstellungsbeispiele Qualitäten mit einem Bismaleinierungsgrad von 10 bis 20% und Verseifungszahlen im Bereich von 84-95 mg KOH/g verwendet. Zur Herstellung von Polyisobutylenbernsteinsäure wurde Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid entsprechend der Verseifungszahl mit der äquimolaren Menge Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 80°C hydrolysiert. Beispielsweise ergab die Umsetzung von Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrid (Verseifungszahl 85,6 mg KOH/g) nach 4 h Reaktionszeit bei 80°C ein Reaktionsprodukt, das eine Säurezahl von 83,9 mg KOH/g aufwies. Die Bildung der Polyisobutylenbernsteinsäure wurde per IR-Spektroskopie bestätigt (1711  $\text{cm}^{-1}$ ).

In analoger Weise wurden Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (CAS 26544-38-7) und ein gemischtes i-Hexadecenyl/i-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid (CAS 32072-96-1 und 28777-98-2) der Firma Pentagon zu den entsprechenden Bernsteinsäurederivaten hydrolysiert.

5 Cocoyldimethylamin: (N,N-Dimethyl-N-C12/14-amin, CAS 68439-70-3 bzw. 112-18-5) mit einer Gesamtaminzahl von 246 mg KOH/g.

N-Methyl-N,N-Ditalgfettamin: Armeen® M2HT von Akzo Nobel, CAS 61788-63-4, mit einer Gesamtaminzahl von 108 mg KOH/g.

10 Weiter wurde verwendet:

N,N-Dimethylhexadecylamin (n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NMe<sub>2</sub>, CAS 112-69-6, Fa. Aldrich).

Tridecylamin (verzweigt; Isomerengemisch, CAS 86089-17-0) der Fa. BASF.

N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan (DMAPA, CAS 109-55-7) der Fa. BASF.

15

2-Ethylhexanol und 2-Propylheptanol der Fa. BASF.

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

## 20 b) Allgemeine Synthesevorschrift

In einem 2 l Autoklaven wird eine Lösung des tert. Amins (1 Äq. entsprechend der Gesamtaminzahl) und des Alkylenbernsteinsäurederivats (1 Äq. entsprechend der Säurezahl) in dem angegebenen Lösungsmittel (2-Ethylhexanol, wenn nicht anders angegeben) vorgelegt. Die Menge an Lösungsmittel und die Ansatzgröße werden so gewählt, dass das Endprodukt einen Aktivgehalt von 50% und der Reaktor einen Füllgrad von ca. 70% aufweist. Anschließend wird dreimal mit N<sub>2</sub> gespült, ein Vordruck von ca. 2 bar N<sub>2</sub> eingestellt und die Temperatur auf 50°C erhöht. Das angegebene Alkylenoxid, wenn nicht anders angegeben Propylenoxid (2 Äq.) wird innerhalb von 1 h zudosiert. Anschließend wird 15 h bei 50°C nachgerührt, auf 25°C abgekühlt, mit N<sub>2</sub> gespült und der Reaktor entleert. Das Produkt wird in einen 2 l Doppelmantelreaktor überführt und überschüssiges Alkylenoxid wird durch Einleiten eines N<sub>2</sub>-Stromes (10 l/h) unter Vakuum (70 mbar) bei 50°C für 6 h entfernt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) bestätigt die Quaternierung ( $\delta = 3.3$  ppm, Singulett, R<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. R<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>).

## 35 c) Durchgeführte Versuche

Unter Befolgung der obigen Synthesevorschrift wurden die folgenden Quaternisierungen mit Propylenoxid durchgeführt:

Herstellungsbeispiel	tert. Amin	Hydrocarbyl-substituierte Bernsteinsäure
1	Cocoyldimethylamin	Polyisobutylbernsteinsäure
2	Cocoyldimethylamin	Tetrapropenylbernsteinsäure
3	Cocoyldimethylamin	i-Hexadecenyl/i-Octadecenylbernsteinsäure
4	N-Methyl-N,N-Dialgfettamin	Tetrapropenylbernsteinsäure
6	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
7	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
8	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
9	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
10	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
11	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
12	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NMe <sub>2</sub>	Polyisobutylbernsteinsäure
13	Cocoyldimethylamin	Polyisobutylbernsteinsäure
16	N,N-Dimethylethanolamin*15 PO	Tetrapropenylbernsteinsäure
17	PIBSA-DMAPA Succinimid	Tetrapropenylbernsteinsäure

Anmerkungen zu Herstellungsbeispiel:

- Nr. 7: 2-Propylheptanol wurde anstelle von 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel verwendet.
- 5 Nr. 8: 2-Ethylhexanol/Solvent Naphtha ND 1:1 (w/w) wurde anstelle von 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel verwendet.
- Nr. 9: Ethylenoxid (1,5 Äq.) anstelle von Propylenoxid wurde verwendet. 2-Propylheptanol wurde anstelle von 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel verwendet.
- Nr. 10: Das verwendete PIBSA (aus Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten 1000) hatte einen Bismaleinierungsgrad von 32% und eine Verseifungszahl von 112,5 mg KOH/g.
- 10 Nr. 11: 1,5 Äq. Propylenoxid wurden verwendet.
- Nr. 12: 1,1 Äq. Propylenoxid wurden verwendet.
- Nr. 13: 2-Propylheptanol wurde anstelle von 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel verwendet. Das verwendete PIBSA (aus Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten 550) hatte eine Verseifungszahl von 142,5 mg KOH/g.
- 15 Nr. 16: 2-Propylheptanol wurde als Lösungsmittel verwendet, als Amin wurde ein Polyetheramin erhalten durch 15-fache Propoxylierung von N,N-Dimethylethanolamin (Herstellung siehe Synthesebeispiel 1 der WO 2013/064689 A1) eingesetzt.

Nr. 17: 2-Propylheptanol wurde als Lösungsmittel verwendet, als Amin wurde das Kondensationsprodukt von Polyisobutylbernsteinsäure (PIBSA) und DMAPA eingesetzt, siehe Herstellungsbeispiel 1 der WO 2013/000997 A1.

5 Herstellungsbeispiel 5: Quaternisierung von Trimethylamin mit Dodecenenoxid in Gegenwart von Tetrapropenylbernsteinsäuren

Reagenzien: Dodecenenoxid (CAS 2855-19-8) von Aldrich, Trimethylamin (wasserfrei, CAS 75-50-3) von BASF

10 In einem mit N<sub>2</sub> inertisierten 2 l Autoklaven wird eine Lösung von Trimethylamin (47,2 g, 0,8 mol) und Dodecenenoxid (147,2 g, 0,8 mol) in 2-Ethylhexanol (194,4 g) vorgelegt. Anschließend wird die Temperatur auf 40°C erhöht. Eine Lösung von Tetrapropenylbernsteinsäure (252,8 g, 0,8 mol) in 2-Ethylhexanol (252,8 g) wird innerhalb von 1,5 h zudosiert. Anschließend wird 15 h bei 40°C nachgerührt. Flüchtige Bestandteile werden durch Einleiten eines N<sub>2</sub>-Stromes bei 40°C entfernt, anschließend wird der Reaktor entleert. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) bestätigt die Quaternisierung (δ = 3.3 ppm, Singulett, RN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Herstellungsbeispiel 14: Synthese von iC<sub>13</sub>NMe<sub>2</sub>

20 Tridecylamin (140,2 g) wird bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Rühren innerhalb von 15 min mit Ameisensäure (166,7 g) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 45°C erwärmt und wässrige Formaldehyd-Lösung (37%; 132,7 g) wird unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung innerhalb von 25 min zugetropft. Anschließend wird 23 h bei 80°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Salzsäure (32%; 121,5 g) unter Rühren hinzugegeben. Es wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt und das Wasser am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das Produktgemisch wird mit 500 ml Wasser versetzt und mit 50%iger Natronlauge wird das Amin freigesetzt. Es wurde zweimal mit Methyl-tert-butylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt (143,5 g) zeigte eine Gesamtaminzahl von 228 mg KOH/g mit 94% tert. Amin.

Herstellungsbeispiel 15: Quaternisierung von iC<sub>13</sub>NMe<sub>2</sub> mit Propylenoxid/ Tetrapropenylbernsteinsäure

35 Nach der allgemeinen Synthesevorschrift wurden iC<sub>13</sub>NMe<sub>2</sub> (Herstellungsbeispiel 14), Tetrapropenylbernsteinsäure und Propylenoxid in 2-Propylheptanol anstelle von 2-Ethylhexanol umgesetzt.

## Analysenbeispiel 1

a) Bestimmung des Quaternierungsgrades:

5

Quaternierungsgrade werden per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Dazu wird das entsprechende Lösungsmittel mit einer Kugelrohrdestille ( $60^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-3}$  mbar, 3 h) entfernt. Zur Bestimmung des Quaternierungsgrades wird der Alkyteil gegen die Signale des quaternierten Produktes  $\text{RCH}_2\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}'$  integriert. Die Quotienten aus den Integralen der Signale des quaternierten Produktes und der entsprechenden theoretischen Werte multipliziert mit 100%  
 10 ergeben den Quaternierungsgrad. Die Werte für die verschiedenen Signale werden dabei gemittelt. Reste an Lösungsmittel (Dublett bei  $\delta = 3.55$  ppm für  $\text{HOCH}_2\text{CHRR}'$ ) werden berücksichtigt.

Synthese nach	Quaternierungsgrad [%]
Herstellungsbeispiel 1	99
Herstellungsbeispiel 3	92
Herstellungsbeispiel 7	99
Herstellungsbeispiel 8	90
Herstellungsbeispiel 11	85

15

## b) Thermogravimetrie

Für die thermogravimetrische Analyse wurde das entsprechende Lösungsmittel mit einer Kugelrohrdestille ( $60\text{-}70^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-3}$  mbar, 3 h) entfernt. Die Thermogravimetrie wurde von  $30^\circ\text{C}$  bis  
 20  $900^\circ\text{C}$  gemessen mit einer Temperatursteigerung von  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . unter Stickstoffatmosphäre bei einer Flussrate von  $60\text{mL}/\text{min}$ . Folgende Massenänderungen (TG) bei  $350^\circ\text{C}$  wurden bestimmt:

Synthese nach	Massenänderung (TG) bei $350^\circ\text{C}$
Herstellungsbeispiel 1	17%
Herstellungsbeispiel 7	34%

## 25 Anwendungsbeispiele

Aus den obigen Synthesebeispielen wurden durch Vermischen mit Polyisobutenamin (Molmasse 1000), Polypropylenglykol als Trägeröl und Lösungsmittel und Dehazer die in Tabelle 1 an-



gegebenen Additivformulierungen hergestellt und in die Anwendungsbeispiele eingesetzt (Zusammensetzungen in Gewichtsteilen).

**A) Calciumverträglichkeitstest:**

5

100 ml Motorenöl (Shell Helix®, mit einem Ca-Gehalt von 1500 ppm, Mg-Gehalt 1100 ppm und Zn-Gehalt 1300 ppm) wurden im Becherglas auf 70°C erhitzt und anschließend 1 ml Korrosionsinhibitor zugesetzt. Sollte die Lösung noch klar sein, gibt man weitere 1 ml Inhibitor zu. Wenn sich die Lösung trübt, gilt der Test als nicht bestanden (z.B. Figur 1, linkes Becherglas).

10

Figur 1 zeigt das mit 1 mL Produkt gemäß Synthesebeispiel 7 (50%ig in 2-Propylheptanol) versetzte, klar bleibende Öl rechts. Im linken Becherglas wurde als Vergleich 1 mL Dimerfettsäure (dimere Ölsäure; CAS: 61788-89-4, 40%ig in Solvent Naphtha) eingesetzt. Man erkennt eine deutlich sichtbare Trübung.

15

**B) Leitfähigkeitstest:**

Es wurde eine Leitfähigkeitsmessung nach DIN 51412 durchgeführt:

20	Haltermann E0 Grundkraftstoff:	58 ps/m
	Formulierung 1 (Vgl) (894 mg/kg Additiv):	70 ps/m
	Formulierung 2 (894 mg/kg Additiv):	83 ps/m

Man sieht, daß die Leitfähigkeit durch die erfindungsgemäße Verbindung aus Herstellungsbeispiel 7 deutlich angehoben werden kann.

25

**C) Stahlfingerkorrosion nach ASTM D 665B:**

30 a) Otto-Kraftstoff

Als Kraftstoff wurde handelsüblicher Ottokraftstoff 95 Oktan E0 der Firma Haltermann eingesetzt und gemäß Tabelle 1 additiviert und einem Korrosionstest nach ASTM D 665 B unterworfen.

35

Als Vergleich wurde in Formulierung 3 Dimerfettsäure (dimere Ölsäure; CAS: 61788-89-4 als Korrosionsinhibitor gelöst in Solvent Naphtha) eingesetzt.

Additiv	Dosierung	NACE Rating
Haltermann E0 Grundkraftstoff		E
Formulierung 3 (Vgl)	500 mg/kg	A
Formulierung 4	500 mg/kg	A
Formulierung 5	490 mg/kg	E

Die Bewertung erfolgte folgendermaßen:

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

b) Diesel-Kraftstoff

- 15 Als Kraftstoff wurde handelsüblicher Diesel-Kraftstoff Aral DIN 590 eingesetzt und gemäß DIN D665B (modifiziert) mit künstlichem Meerwasser geprüft.

In Figur 2, links ist der Prüfkörper dargestellt, der in dem Kraftstoff ohne weitere Additive geprüft wurde (Bewertung nach NACE "E").

20

In Figur 2, rechts ist der Prüfkörper dargestellt, der in dem Kraftstoff mit Zusatz von 32 mg/kg des Herstellungsbeispiels 7 (bezogen auf Wirksubstanz) geprüft wurde (Bewertung nach NACE "A").

- 25 D) PFI Motorentest DC M111E

Es wurde ein Motorentest über 60 Stunden gemäß CEC F-020-98 (Keep-clean Fahrweise) mit Kraftstoff MIRO 95 Oktan E10 und Motorenöl RL 223 an einem Port-Fuel-Injector Motor (M111E) durchgeführt und die Ablagerungen auf den Einlassventilen (internal valve deposits,

30 IVD) bestimmt.

Die eingesetzten Formulierungen sind in Tabelle 2 aufgeführt, die Ergebnisse in Tabelle 3 und 4.

5 Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß 40 mg/kg Zusatz der erfindungsgemäßen Substanzen (Formulierung 10) in der Lage sind vergleichbare Wirkung auf die Einlaßventile zu bewirken, wie in der Vergleichsformulierung 9 eine Kombination von 100 mg/kg Detergens (Mannich PIBA) mit 10 mg/kg Dimerfettsäure zur Korrosionsinhibierung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind also bei geringerer Dosierung vergleichbar wirksam.

Tabelle 1

	Polyisobuten Amin	Trägeröl	Dimerfettsäure (ca. 40%)	Synthesebeispiel 7 (50% 2- Propylheptanol)	Lösungsmittel Solvent Naphtha, Friction Modi- fier + De- hazer	Lösungsmittel 2- Propylheptanol	Summe
Formulierung 1 (Vgl)	259	156	10		409	60	894
Formulierung 2	259	156		40	439		894
Formulierung 3 (Vgl)	248	195	10			47	500
Formulierung 4	248	195		10		47	500
Formulierung 5	248	195				47	490

Tabelle 2

Formulierung Nr.	PIBA [mg/kg]/ Mannich PIBA	Zusatz [mg/kg]	Trägeröl [mg/kg]	Lösungsmittel	Sonstiges
6	-/-	194 Herstellungsbeispiel 3	90	241	3
7	-/-	194 Herstellungsbeispiel 16	90	241	3
8	-/-	194 Herstellungsbeispiel 7	90	241	3
9 (Vgl)	259/100	10 Dimerfettsäure	156	420	76
10	259/-	40 Herstellungsbeispiel 7	156	360	79

PIBA: Polyisobuten,  $M_N$  ca. 1000 g/mol

5 Mannich PIBA: Mannichprodukt auf Basis von Phenol (substituiert mit einem Polyisobuten,  $M_N$  ca. 1000 g/mol), Formaldehyd und Dialkylamin gemäß WO 2015 028391 mit einem Aktivgehalt von 80%.

Tabelle 3

Formulierung Nr.	Dosierung [mg/kg]	Kraftstoff	Durchschn. IVD [mg/valve]
Grundwert	-	Miro 95 Oktan E10	146
7	528	Miro 95 Oktan E10	136
8	528	Miro 95 Oktan E10	122

Tabelle 4

Formulierung Nr.	Dosierung [mg/kg]	Kraftstoff	Durchschn. IVD [mg/valve]
9 (Vgl)	1021	Miro 95 Oktan E10	2
10	894	Miro 95 Oktan E10	0
9 (Vgl)	1021	Miro 95 Oktan E10	2
10	894	Miro 95 Oktan E10	0
Grundwert		Miro 95 Oktan E10	86
9 (Vgl)	454	Miro 95 Oktan E10	1
10	398	Miro 95 Oktan E10	4
Grundwert		Miro 95 Oktan E10	72
9 (Vgl)	454	Miro 95 Oktan E10	1
10	398	Miro 95 Oktan E10	3

## Patentansprüche

1. Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch
- 5
- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine
  - 10 quaternäre Ammoniumgruppe überführt,
  - wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,
- als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen, die einen Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen und/oder Zink von mindestens 0,1 Gew.ppm aufweisen.
- 15
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder Zink ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Zink, Magnesium und Calcium.
- 20
3. Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch
- 25
- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,
  - wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien
  - 30 hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,
- als Korrosionsinhibitoren in Ottokraftstoffen.
4. Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionspro-
- 35



dukt erhältlich ist durch

- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,
- wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,

in Kraftstoffen zur Verringerung der Korrosion von Buntmetallen.

- 5
- 10
5. Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch

- 15
- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,
  - wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,
- 20
- zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit sowie zur Verhinderung von elektrostatischer Aufladung von Kraftstoffen.

- 25
6. Verwendung eines eine quaternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts oder einer aus dem Reaktionsprodukt durch Aufreinigung erhaltene, eine quaternisierte Stickstoffverbindung enthaltende Teilfraktion davon, wobei das Reaktionsprodukt erhältlich ist durch

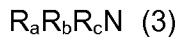
- 30
- Umsetzung einer quaternisierbaren Stickstoffverbindung, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe mit einem Quaternierungsmittel, das die wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt,
  - wobei das Quaternierungsmittel ein Hydrocarbylepoxid in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure ist,

35

zur ganzen oder teilweisen Verhinderung der Neubildung von Ablagerungen und/oder ganzen oder teilweisen Entfernung bestehender Ablagerungen an den Kraftstoffein-

und/oder -auslaßventilen von Otto-Motoren mit Port Fuel Injectoren (PFI).

7. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternisierbare Stickstoffverbindung, ausgewählt ist unter a) wenigstens einem Alkylamin, das wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,



worin

wenigstens einer der Reste  $R_a$ ,  $R_b$  und  $R_c$ , wie z.B. einer oder zwei, für einen geradkettigen oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ - $C_{40}$ -Hydrocarbylrest (insbesondere geradkettigen oder verzweigte  $C_8$  -  $C_{40}$ -Alkyl) steht und die übrigen Reste für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten  $C_1$ - $C_6$ -Hydrocarbylreste (insbesondere  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) stehen;

b) wenigstens einem Polyalken-substituierten Amin, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre, Aminogruppe;

c) wenigstens einem Polyether-substituierten Amin, enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre, Aminogruppe; und

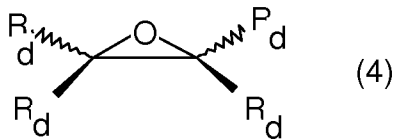
d) wenigstens einem Reaktionsprodukt eines hydrocarbylsubstituierten Acylierungsmittels und einer Verbindung, enthaltend ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom und zusätzlich enthaltend wenigstens eine quaternisierbare, insbesondere tertiäre Aminogruppe; und  
e) Mischungen davon.

8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternisierbare Stickstoffverbindung, z.B. ein Alkylamin ist, das wenigstens eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel 3 umfasst,



worin alle Reste  $R_a$ ,  $R_b$  und  $R_c$  für gleiche oder verschiedene geradkettige oder verzweigte, gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ - $C_{40}$ -Hydrocarbylreste, insbesondere geradkettige oder verzweigte  $C_8$  -  $C_{40}$ -Alkyl-Reste stehen.

9. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Quaternierungsmittel ein Epoxid der allgemeinen Formel 4 umfasst

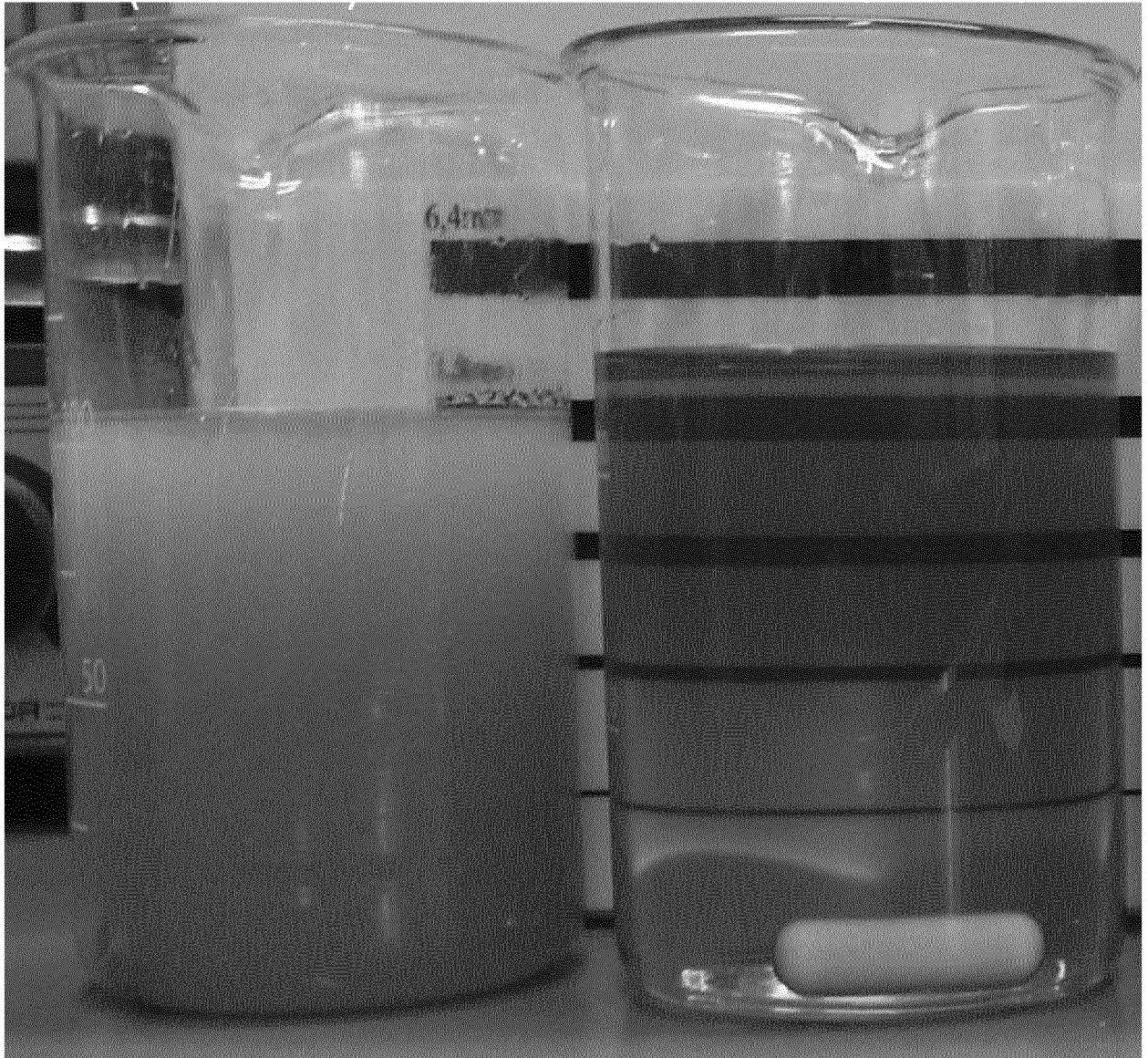


wobei

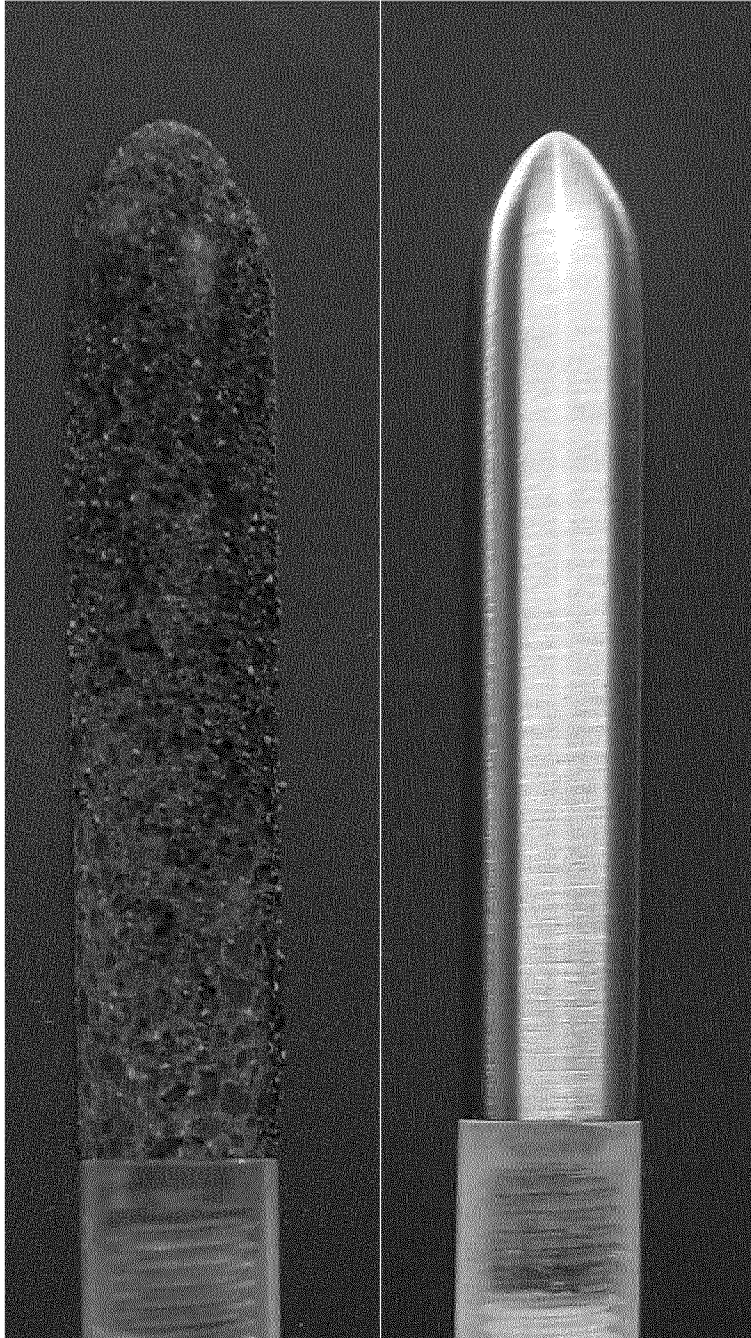
die darin enthaltenen Reste  $R_d$  gleich oder verschieden sind und für H oder für einen Hydrocarbylrest stehen, wobei der Hydrocarbylrest für einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit wenigstens 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

- 5
10. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Säure des Quaternierungsmittels eine hydrocarbyl-substituierte  $C_3$ - $C_{28}$ -Dicarbonsäure ist.
- 10
11. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrocarbyl-Substituent der Carbonsäure ein Polyalkylenrest mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 100, oder 3 bis 50 oder 4 bis 25 ist.
- 15
12. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternisierbare tertiäre Amin eine Verbindung der Formel 3 ist, worin wenigstens zwei der Reste  $R_a$ ,  $R_b$  und  $R_c$  gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten,  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylrest steht und der übrigen Rest für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht.
- 20
13. Verwendung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Quaternierungsmittel ausgewählt ist unter Niedrigalkylenoxiden in Kombination mit einer hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.
- 25
14. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 6 bis 13 zur Inhibierung der Korrosion von Eisen-, Stahl- und/oder Buntmetalloberflächen.
15. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5 oder 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kraftstoff um einen Diesel- oder Ottokraftstoff, bevorzugt Ottokraftstoff handelt.
- 30

Figur 1



Figur 2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/066229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C10L1/188 C10L1/2383  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C10L  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/195464 A1 (BASF SE [DE]) 11 December 2014 (2014-12-11) claims 1,3,4,15; examples 1-17, Anwendung 1-3, 6,11 -----	1,2,7-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search <b>8 August 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>14/09/2016</b>
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2016/066229

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

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

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

see supplemental sheet

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

- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1,2(fully); 7-15(partly)

Remark on Protest

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

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

1. Claims 1, 2 (in full); 7-15 (in part)

Use of a reaction product containing a quaternized nitrogen compound as corrosion inhibitors in fuels which have a content of at least 0.1 wt ppm of alkali/alkaline earth metals or zinc. The reaction product is obtained by reacting a quaternizable nitrogen compound with a hydrocarbyl epoxide in combination with a free hydrocarbyl-substituted polycarboxylic acid.

---

2. Claims 3 (in full); 7-15 (in part)

Use of a reaction product containing a quaternized nitrogen compound as corrosion inhibitors in spark-ignition engine fuels. The reaction product is obtained by reacting a quaternizable nitrogen compound with a hydrocarbyl epoxide in combination with a free hydrocarbyl-substituted polycarboxylic acid.

---

3. Claims 4 (in full); 7-15 (in part)

Use of a reaction product containing a quaternized nitrogen compound as corrosion inhibitors in fuels for reducing the corrosion of non-ferrous metals. The reaction product is obtained by reacting a quaternizable nitrogen compound with a hydrocarbyl epoxide in combination with a free hydrocarbyl-substituted polycarboxylic acid.

---

4. Claims 5 (in full); 7-15 (in part)

Use of a reaction product containing a quaternized nitrogen compound for improving the electrical conductivity/reduction of electrostatic charge of fuels. The reaction product is obtained by reacting a quaternizable nitrogen compound with a hydrocarbyl epoxide in combination with a free hydrocarbyl-substituted polycarboxylic acid.

---

5. Claims 6 (in full); 7-15 (in part)

Use of a reaction product containing a quaternized nitrogen compound for preventing and removing deposits at fuel inlet / fuel outlet valves of spark-ignition engines having PFI. The reaction product is obtained by reacting a quaternizable nitrogen compound with a hydrocarbyl epoxide in combination with a free hydrocarbyl-substituted polycarboxylic acid.

---



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066229

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2014195464	A1	11-12-2014	AU 2014276831 A1	24-12-2015
			CA 2914279 A1	11-12-2014
			EP 3004294 A1	13-04-2016
			KR 20160015386 A	12-02-2016
			US 2016130514 A1	12-05-2016
			WO 2014195464 A1	11-12-2014
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C10L1/188 C10L1/2383  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C10L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/195464 A1 (BASF SE [DE]) 11. Dezember 2014 (2014-12-11) Ansprüche 1,3,4,15; Beispiele 1-17, Anwendung 1-3, 6,11 -----	1,2,7-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 2016

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pöllmann, Klaus

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

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

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

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

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

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:  
1, 2(vollständig); 7-15(teilweise)

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

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

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

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

1. Ansprüche: 1, 2(vollständig); 7-15(teilweise)

Verwendung eines eine quarternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen die einen Gehalt an Alkali-/Erdalkali-metallen oder Zink von mindestens 0.1 Gew.-ppm aufweisen. Das Reaktionsprodukt entsteht durch Umsetzung einer quarternisierbaren Stickstoffverbindung mit einem Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.

---

2. Ansprüche: 3(vollständig); 7-15(teilweise)

Verwendung eines eine quarternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts als Korrosionsinhibitoren in Otto-Kraftstoffen. Das Reaktionsprodukt entsteht durch Umsetzung einer quarternisierbaren Stickstoffverbindung mit einem Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.

---

3. Ansprüche: 4(vollständig); 7-15(teilweise)

Verwendung eines eine quarternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts als Korrosionsinhibitoren in Kraftstoffen zur Verringerung der Korrosion von Buntmetallen. Das Reaktionsprodukt entsteht durch Umsetzung einer quarternisierbaren Stickstoffverbindung mit einem Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.

---

4. Ansprüche: 5(vollständig); 7-15(teilweise)

Verwendung eines eine quarternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit/Verringerung von elektrostatischer Aufladung von Kraftstoffen. Das Reaktionsprodukt entsteht durch Umsetzung einer quarternisierbaren Stickstoffverbindung mit einem Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.

---

5. Ansprüche: 6(vollständig); 7-15(teilweise)

Verwendung eines eine quarternisierte Stickstoffverbindung umfassenden Reaktionsprodukts zur Verhinderung und Entfernung von Ablagerungen an Kraftstoff-ein- / -aus-lassventilen von Ottomotoren mit PFI. Das

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Reaktionsprodukt entsteht durch Umsetzung einer  
quarternisierbaren Stickstoffverbindung mit einem  
Hydrocarbylepoxyd in Kombination mit einer freien  
hydrocarbyl-substituierten Polycarbonsäure.

---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014195464 A1	11-12-2014	AU 2014276831 A1	24-12-2015
		CA 2914279 A1	11-12-2014
		EP 3004294 A1	13-04-2016
		KR 20160015386 A	12-02-2016
		US 2016130514 A1	12-05-2016
		WO 2014195464 A1	11-12-2014
-----			