



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 134 273 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.09.2001 Patentblatt 2001/38

(51) Int Cl.7: **C10L 1/18**, C10L 1/14,
C10L 10/04

(21) Anmeldenummer: **01104845.1**

(22) Anmeldetag: **28.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias, Dr.**
46147 Oberhausen (DE)
• **Reimann, Werner, Dr.**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **16.03.2000 DE 10012946**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al**
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
D-65843 Sulzbach/Ts. (DE)

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Mischungen von Carbonsäuren, deren Derivate und hydroxylgruppenhaltigen Polymeren, sowie deren Verwendung zur Verbesserung der Schmierwirkung von Ölen**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung von Schmiereigenschaften von Brennstoffölen, enthaltend

A) 10 - 95 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Amphiphils, welches mit Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Resten substituierte stickstoff- oder sauerstoffhaltige Gruppen umfaßt, und

B) 5-90 Gew.-% mindestens eines Copolymers welches

B1) 0,5 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen, und

B2) 85 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethylen ableiten, sowie gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, Vinylestern, Vinylethern und Alkenen enthält, mit der Maßgabe, dass die unter B3) genannten Struktureinheiten von den unter a) und b) genannten Struktureinheiten verschieden sind,

und das Copolymer eine mittlere Molekülmasse M_w von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 5 und 500 mg KOH/g aufweist.

EP 1 134 273 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, welches eine langkettige Carbonsäure und/oder deren Derivate, sowie ein oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Polymere umfasst, Brennstofföle, die solche Additive enthalten, sowie die Verwendung solcher Additive zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mitteldestillaten.

[0002] Mineralöle und Mineralöldestillate, die als Brennstofföle verwendet werden, enthalten im allgemeinen 0,5 Gew.-% und mehr Schwefel, der bei der Verbrennung die Bildung von Schwefeldioxid verursacht. Um die daraus resultierenden Umweltbelastungen zu vermindern, wird der Schwefelgehalt von Brennstoffölen immer weiter abgesenkt. Die Einführung der Dieseltreibstoffe betreffenden Norm EN 590 schreibt in Deutschland zur Zeit einen maximalen Schwefelgehalt von 350 ppm vor. In Skandinavien kommen bereits Brennstofföle mit weniger als 50 ppm und in Ausnahmefällen mit weniger als 10 ppm Schwefel zur Anwendung. Diese Brennstofföle werden in der Regel dadurch hergestellt, dass man die aus dem Erdöl durch Destillation erhaltenen Fraktionen hydrierend raffiniert. Bei der Entschwefelung werden aber auch andere Substanzen entfernt, die den Brennstoffölen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Zu diesen Substanzen zählen unter anderem polyaromatische und polare Verbindungen.

[0003] Es hat sich nun aber gezeigt, dass die reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften von Brennstoffölen mit zunehmendem Entschwefelungsgrad schlechter werden. Oftmals sind diese Eigenschaften so mangelhaft, dass an den vom Kraftstoff geschmierten Materialien, wie z.B. den Verteiler-Einspritzpumpen von Dieselmotoren schon nach kurzer Zeit mit Fraßerscheinungen gerechnet werden muss. Der gemäß EN 590 seit dem Jahr 2000 festgesetzte Maximalwert für den 95%-Destillationspunkt von maximal 360°C und die mittlerweile in Skandinavien vorgenommene weitere Absenkung des 95%-Destillationspunkts auf unter 350°C und teilweise unter 330°C verschärft diese Problematik weiter.

[0004] Im Stand der Technik sind daher Ansätze beschrieben, die eine Lösung dieses Problems darstellen sollen (sogenannte Lubricity-Additive).

[0005] EP-A-0 743 974 offenbart die Verwendung von Mischungen aus Lubricity-Additiven (Ester mehrwertiger Alkohole und Carbonsäuren mit 10 bis 25 C-Atomen bzw. Dicarbonsäuren) und Fließverbesserern auf Basis von Copolymeren aus Ethylen und ungesättigten Estern zur synergistischen Verbesserung der Schmierwirkung von hochschwefelten Ölen.

[0006] EP-A-0 802 961 offenbart Brennstofföle, die zur Verbesserung ihrer Schmierwirkung mindestens ein Hydroxyamin enthalten.

[0007] WO-99/36 489 offenbart die Verwendung von Mischungen monomerer und polymerer Fettsäuren zur Verbesserung der Schmierwirkung von schwefelarmen Mitteldestillaten.

[0008] DE-A-197 57 830 offenbart, dass hydroxylgruppenhaltige Polymere in Mischung mit Säurederivaten verwendet werden können. Es werden jedoch keine technischen Vorteile solcher Mischungen offenbart, und auch keine Beispiele dafür gegeben.

[0009] EP-A-0 807 676 offenbart einen Zusatz zu Brennstofföl, der dessen Schmierfähigkeit steigert und der neben einem Carbonsäureamid einen Kaltfließverbesserer und einen aschefreien Dispergator umfasst.

[0010] EP-A-0 680 506 offenbart die Verwendung von Estern von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen als schmierfähigkeitsverbessernden Zusatz zu Brennstoffölen.

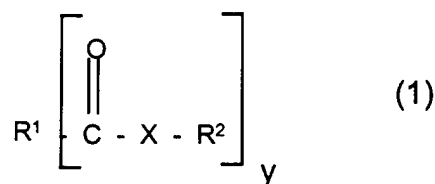
[0011] Die Lubricity-Additive des Standes der Technik haben, soweit Polymere betroffen sind, den Nachteil, dass sie aufgrund ihrer hohen Viskosität zur Verbesserung ihrer Handhabung als Lösung oder Dispersion in geeigneten Lösemitteln verwendet werden müssen. Die Verwendung von Lösemitteln bedingt jedoch erhöhte Dosieraten und somit den Transport größerer Stoffmengen. Die nicht polymeren Additive zeigen aufgrund ihres amphiphilen Charakters oft eine ausgeprägte Emulgierneigung. Dadurch wird das in Lagertanken befindliche Restwasser in stabile Emulsionen mit den Mitteldestillaten gebracht, die dann hinsichtlich Korrosivität und Kaltfließigenschaften zu Problemen führen können.

[0012] Die vorliegender Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand somit darin, Additivzusammensetzungen aufzufinden, die bei geringer Emulgierneigung auch in kleinen Additivmengen wirksam sind.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Additivkombinationen aus öllöslichen Amphiphilen und hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren die dem Stand der Technik eigenen Nachteile in deutlich verminderter Weise zeigen.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung von Schmiereigenschaften von Brennstoffölen, enthaltend

A) 10 - 95 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Amphiphils der Formeln 1



und/oder 2



worin R¹ einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR³, O oder S, y = 1, 2, 3 oder 4, R² Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R³ einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen C₁-C₂₀-Alkylrest bedeutet, und

B) 5-90 Gew.-% mindestens eines Copolymers welches

B1) 0,5 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen,

B2) 85 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethylen ableiten, sowie gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, Vinylestern, Vinylethern und Alkenen enthält, mit der Maßgabe, dass die unter B3) genannten Struktureinheiten von den unter B1) und B2) genannten Struktureinheiten verschieden sind,

und das Copolymer eine mittlere Molekülmasse Mw von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 5 und 300 mg KOH/g aufweist.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, die die genannten Additive enthalten.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Additive zur Verbesserung der Schmiereigenschaften von Brennstoffölen.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Brennstoffölen.

[0018] Das öllösliche Amphiphil (Komponente A) umfasst vorzugsweise einen Rest R¹ mit 5 bis 40, insbesondere 12 bis 26 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist R¹ linear oder verzweigt und enthält bei linearen Resten 1 bis 3 Doppelbindungen. Der Rest R² weist bevorzugt 2 bis 8, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf und kann durch Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome unterbrochen sein. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe der Kohlenstoffatome von R¹ und R² mindestens 10, insbesondere mindestens 15 und höchstens 35, insbesondere höchstens 28 C-Atome. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform trägt die Komponente A 2 bis 5 Hydroxylgruppen, wobei jedes Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe trägt.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat X in der Formel 1 die Bedeutung Sauerstoff. Es handelt sich insbesondere um Fettsäuren und Ester zwischen Carbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen. Bevorzugte Ester enthalten mindestens 10, insbesondere mindestens 12 Kohlenstoffatome. Bevorzugt ist ebenfalls, dass die Ester freie Hydroxylgruppen enthalten, die Veresterung des Polyols mit der Carbonsäure also nicht vollständig ist. Geeignete Polyole sind beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol und höhere Alkoxylierungsprodukte, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie Zuckerderivate. Auch weitere Heteroatome enthaltende Polyole wie Triethanolamin sind geeignet.

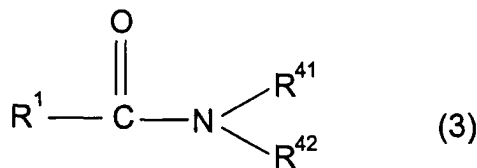
[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Verbindungen, die den Bestandteil A des Additivs bilden, um Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen. Diese können gesättigt oder ungesättigt sein.

[0021] Bevorzugte Bestandteile A sind geradkettige gesättigte Fettsäuren mit bis zu 18 C-Atomen wie Caprylsäure (Octansäure), Caprinsäure (Decansäure), Laurinsäure (Dodecansäure), Myristylsäure (Tetradecansäure), Palmitinsäure (Hexadecansäure), Stearinsäure (Octadecansäure) und insbesondere ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure (Octadecansäure), Linolsäure, Linolensäure sowie deren Mischungen, wie z.B. Rapsölsäure, Soyafettsäure, Sonnenblumenfettsäure, Erdnussfettsäure und Tallölfettsäure. Weiterhin können Dimer- und Oligomerfettsäuren, wie sie bei der Oligomerisierung ungesättigter Fettsäuren entstehen, anwesend sein. Bevorzugt besitzen mindestens 50 %, insbesondere mehr als 70 %, speziell mehr als 90 % der Fettsäuren mindestens eine Doppelbindung.

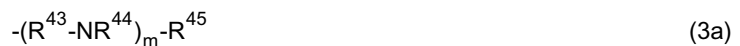
[0022] Weiterhin bevorzugt sind öllösliche Partialester dieser Fettsäuren mit Polyolen wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol und höhere Oligomere von Alkylenoxiden sowie Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Diethanolamin, Triethanolamin und alkoxylierte Polyamine. Insbesondere bevorzugt ist Glycerinmonooleat. Dabei sind speziell Ester bevorzugt, die mindestens zwei freie OH-Gruppen sowie einen Alkylrest mit mindestens 8 C-Atomen tragen. Die Ester haben vorzugsweise OH-Zahlen zwischen 10 und 200 mg KOH/g, bevorzugt 20 bis 150 mg KOH/g. R³ steht bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

[0023] Ist X ein stickstoffhaltiger Rest, so sind Umsetzungsprodukte von Ethanolamin, Diethanolamin, Hydroxypropylamin, Dihydroxypropylamin, n-Methylethanolamin, Diglykolamin und 2-Amino-2-methylpropanol geeignet. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Amidierung, wobei auch die entstandenen Amide freie OH-Gruppen tragen. Als Beispiele seien Fettsäuremonoethanolamide, -diethanolamide und -N-methylethanolamide genannt.

[0024] Das multifunktionelle Additiv kann in einer Ausführungsform als Komponente A Verbindungen der Formel 3 enthalten.



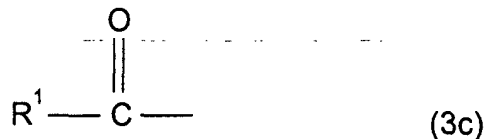
worin R¹ die oben angegebene Bedeutung hat, R⁴¹ einen Rest der Formel 3a



und R⁴² einen Rest der Formel 3b



bedeutet, R⁴³ für eine C₂- bis C₁₀-Alkylengruppe steht, R⁴⁴ Wasserstoff, Methyl, C₂- bis C₂₀-Alkyl, einen Rest der Formel 3c



oder einen Alkoxyrest, und R⁴⁵ H oder einen Rest der Formel 3c bedeutet, und m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten, wobei vorzugsweise

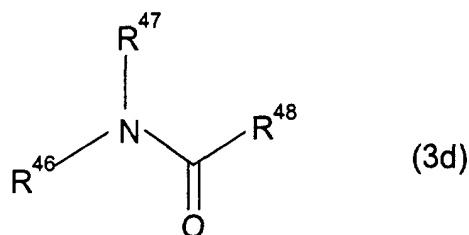
- a) m und n nicht gleichzeitig null bedeuten, und
- b) die Summe aus m und n mindestens 1 und höchstens 20 ist.

R⁴³ steht vorzugsweise für einen C₂- bis C₈-, insbesondere für einen C₂- bis C₄-Rest. Das Polyamin, von dem sich die aus R⁴¹, R⁴² und dem sie verbindenden Stickstoffatom gebildete Struktureinheit ableitet, ist vorzugsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder ein höheres Homologes des Aziridins wie Polyethylenimin, sowie deren Mischungen. Teile der Aminogruppe können alkyliert sein. Ebenfalls geeignet sind Sternamine und Dendrimere. Darunter versteht man Polyamine mit im allgemeinen 2-10 Stickstoffatomen, die über -CH₂-CH₂-Gruppen miteinander verbunden sind und die in randständiger Position mit Acyl- oder Alkylresten abgesättigt sind.

[0025] R⁴⁴ steht vorzugsweise für Wasserstoff, einen Acylrest oder für eine Alkoxygruppe der Formel -(OCH₂CH₂)_n-,

wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, sowie deren Mischungen.

[0026] Als Amphiphil ebenfalls geeignet sind Verbindungen der Formel 3d



worin

R^{46} die Bedeutung von R^1 ,

R^{47} die Bedeutung von R^1 oder H oder $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_p\text{-H}$ und

R^{48} die Bedeutung von R^2 haben können und
p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten,

20 mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^{46} , R^{47} und R^{48} eine OH-Gruppe trägt. Als Beispiel sei γ -Hydroxybuttersäurealdfettamid genannt.

[0027] Die Amide werden im allgemeinen durch Kondensation der Polyamine mit den Carbonsäuren oder deren Derivaten wie Estern oder Anhydriden hergestellt. Es werden vorzugsweise 0,2 bis 1,5 mol, insbesondere 0,3 bis 1,2 mol, speziell 1 mol Säure pro Basenäquivalent eingesetzt. Die Kondensation erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20 und 300°C, insbesondere zwischen 50 und 200°C unter Abdestillieren des Reaktionswassers. Dazu können Lösemittel, bevorzugt aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol und/oder kommerzielle Lösemittelgemische wie z. B. Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200 dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. Die erfindungsgemäßen Produkte haben im allgemeinen einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,01 - 5 % und eine Säurezahl von weniger als 20 mg KOH/g, vorzugsweise weniger als 10 mg KOH/g.

[0028] γ nimmt vorzugsweise die Werte 1 oder 2 an. Beispiele bevorzugter Verbindungsgruppen mit $\gamma=2$ sind Derivate von Dimerfettsäuren und Alkenylbernsteinsäureanhydriden. Letztere können lineare wie auch verzweigte Alkylreste tragen, d.h. sie können sich von linearen α -Olefinen und/oder von Oligomeren niederer C_3 - C_5 -Olefine wie Poly(propylen) oder Poly(isobutylen) ableiten.

[0029] Bevorzugte Polyole haben 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Sie tragen vorzugsweise 2, 3, 4 oder 5 Hydroxylgruppen, jedoch nicht mehr als sie Kohlenstoffatome enthalten. Die Kohlenstoffkette der Polyole kann geradkettig, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und gegebenenfalls Heteroatome enthalten. Vorzugsweise ist sie gesättigt.

[0030] Bevorzugte Carbonsäuren, von denen sich der Rest R^1 ableitet, haben 5 bis 40, insbesondere 12 bis 30 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise hat die Carbonsäure eine oder zwei Carboxylgruppen. Die Kohlenstoffkette der Carbonsäuren kann geradkettig, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise enthalten mehr als 50% der verwendeten Carbonsäuren (Mischungen) mindestens eine Doppelbindung. Beispiele bevorzugter Carbonsäuren umfassen Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Behensäure, sowie Carbonsäuren mit Heteroatomen wie Ricinolsäure. Weiterhin können Dimer- und Trimerfettsäuren, wie sie z.B. durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren zugänglich sind, sowie Alkenylbernsteinsäuren eingesetzt werden.

[0031] Als Komponente A werden in einer bevorzugten Ausführungsform Ether und Amine der Formel 2 eingesetzt. Dabei handelt es sich um Partialether von Polyolen wie z.B. Glycerinmono-octadecylether oder Hydroxylgruppen tragende Amine, wie sie z.B. durch Alkoxylierung von Aminen der Formel $R^1\text{NH}_2$ oder $R^1R^3\text{NH}$ mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zugänglich sind. Bevorzugt werden dabei 1-10, insbesondere 1-5 mol Alkylenoxid pro H-Atom des Stickstoffs eingesetzt.

[0032] Das Copolymer, das den Bestandteil B des erfindungsgemäßen Additivs bildet, enthält freie OH-Gruppen.

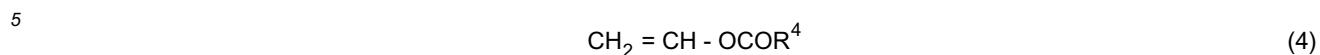
[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Anteil der Struktureinheiten (B1) zwischen 1 und 15, insbesondere 3 bis 12 mol-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymer eine OH-Zahl von 10 bis 300, insbesondere 20 bis 200 mg KOH/g auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht M_w von 700 bis 10.000 g/mol auf.

[0034] Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen, die die Comonomere (B1) ausmachen, handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Mono- und Diester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene, die Hydroxyalkyl-, Hydroxyalkenyl-, Hydroxycycloalkyl- oder Hydroxyarylreste tragen.

EP 1 134 273 A2

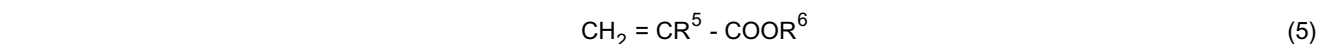
Diese Reste enthalten wenigstens eine Hydroxylgruppe, die an einer beliebigen Stelle des Restes stehen kann, bevorzugt aber am Kettenende (ω -Stellung) bzw. in para-Stellung bei Ringsystemen steht.

[0035] Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 4



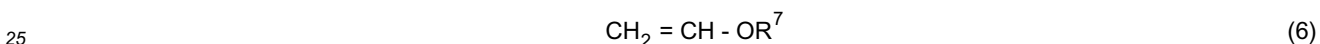
worin R^4 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_{12} -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Vinylester umfassen 2-Hydroxyethylvinylester, α -Hydroxypropylvinylester, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.

[0036] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 5



worin R^5 Wasserstoff oder Methyl und R^6 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_{12} -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Glycerinmonoacrylat. Genauso geeignet sind die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, sowie Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit Diolen.

[0037] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 6



worin R^7 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_{12} -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Alkylvinylether umfassen 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether und Cyclohexandimethanolmonovinylether.

[0038] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte Hydroxykohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-buten-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-buten-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol.

[0039] Als weitere Comonomere (B3) können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% eines oder mehrerer olefinisch ungesättigter Comonomere enthalten sein. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat und Ethylhexylacrylat, sowie die entsprechenden Methacrylsäureester, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Hexylvinylester und Vinylester von Neocarbonsäuren mit 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen, Vinylether sowie Olefine mit 3 bis 20 C-Atomen wie Propen, Buten, Isobuten, Penten, Hexen, 4-Methylpenten-, Diisobutyl-, Norbornen einpolymerisiert werden.

[0040] Desgleichen können Stickstoff enthaltende Monomere wie z.B.

45 a) Alkylaminoacrylate bzw. -methacrylate, wie z.B. Aminoethylacrylat, Aminopropylacrylat, Amino-n-butylacrylat, N-Methylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate,

50 b) Alkylacrylamide und -methacrylamide, wie z.B. Ethylacrylamid, Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Propyl-N-methoxyethylacrylamid, N-Acryloylphthalimid, N-Acryloylsuccinimid, N-Methylolacrylamid, sowie die entsprechenden Methacrylamide,

c) Vinylamide, wie z.B. N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylsuccinimid,

55 d) Aminoalkylvinylether, wie z.B. Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether, Dimethylaminopropylvinylether,

e) Allylamin, N-Allyl-N-methylamin, N-Allyl-N-ethylamin, Diallylamin

f) eine Vinylgruppe tragende Heterozyklen, wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, Methylvinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylimidazol, N-Vinyl-2-piperidon, N-Vinylcaprolactem.

5 **[0041]** Die Schmelzviskositäten der Copolymere bei 140°C liegen vorzugsweise unterhalb 10.000 mPas, insbesondere zwischen 10 und 2000 mPas und speziell zwischen 15 und 1000 mPas. Öllöslich im Sinne der Erfindung heißt, dass mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,1 Gew.-% des Additivs im zu additivierenden Mitteldestillat klar löslich wird.

10 **[0042]** Die Copolymeren, die den Bestandteil B des erfindungsgemäßen Additivs bilden, können durch direkte Polymerisation von Verbindungen, die die angegebenen Struktureinheiten erhalten hergestellt werden. Es ist auch möglich, sie durch eine polymeranaloge Umsetzung herzustellen.

15 **[0043]** Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seiten 169 bis 178). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Comonomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)-peroxidcarbonat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, eingesetzt.

25 **[0044]** Die gewünschte Schmelzviskosität der Copolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

30 **[0045]** Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wenngleich sich die lösungsmittelfreie Arbeitsweise besonders bewährt hat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Comonomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Comonomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-B-0 271 738).

35 **[0046]** Weiterhin lässt sich die Schmierwirkung von Ölen in erfindungsgemäßer Weise dadurch verbessern, dass man ihnen Copolymere zusetzt, die durch Oxalkylierung Säuregruppen enthaltender Copolymere erhalten werden. Dazu geeignete Ethylencopolymere sind beispielsweise solche von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid. Zur Herstellung eines die Schmierwirkung von Ölen verbessernden Additivs werden diese säuregruppenhaltigen Copolymere an den Säuregruppen mit C₁- bis C₁₀-Alkylenoxiden oxalkyliert. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Oxalkylierung erfolgt vorzugsweise mit einem Einsatz von 0,5 bis 10 mol, insbesondere 1 bis 5 mol und speziell 1 bis 2 mol Alkylenoxid pro mol Säuregruppe.

45 **[0047]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere mittels polymeranaloger Umsetzung können die polymeren Säuregruppen auch mit mindestens bifunktionellen Reagentien, die zumindest eine OH-Funktion tragen, umgesetzt werden. Die Bindung an das Polymer kann über Hydroxygruppen als Ester und/oder über primäre bzw. sekundäre Aminogruppen in Form von Amidien, Imiden und/oder Ammoniumsalzen erfolgen. Zur Vermeidung von Vernetzungsreaktionen kann z.B. mit einem Überschuss bifunktionellem Reagenz und/oder in hoher Verdünnung gearbeitet werden. Die Veresterung, Amidierung bzw. Imidierung erfolgt in der Regel unter Auskreisen von Reaktionswasser (azeotrope Destillation, Austreiben mit Gasstrom wie N₂). Dabei wird die Restsäurezahl auf Werte <150, bevorzugt <20, insbesondere <10 mg KOH/g eingestellt. Geeignete Reagentien sind z.B.: Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Mischalkoxylate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit bis zu 50, insbesondere bis zu 10 von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid abgeleiteten Einheiten, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Butyldiethanolamin, Methyl-diisopropylamin, Aminopropandiol sowie alkoxylierte Polyamine. Letztere können beispielsweise von Etylendiamin, Hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin sowie deren höheren Homologen abgeleitet

sein, die mit 0,5 bis 50, insbesondere 10 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro an ein N-Atom gebundenes H-Atom alkoxyliert sind. Die Umsetzung mit dem Polymer kann sowohl über eine OH-Gruppe zum Ester wie auch über eine primäre oder sekundäre Aminogruppe zum Amid bzw. Imid erfolgen.

[0048] Die Umsetzung der säuregruppenhaltigen Copolymere erfolgt zwischen 30 und 250°C im Verlauf von 0,5 bis 20 Stunden. Das hydroxyfunktionelle Reagenz wird dabei mit Mengen von etwa 1 bis etwa 2 mol pro mol einpolymersiertem Säure(derivat) umgesetzt.

[0049] Die erfindungsgemäßen Additive werden den Mineralölen oder Mineralöldestillaten bevorzugt als Mischung zugesetzt, wobei das öllösliche Amphiphil A als Lösemittel für das Copolymer B dient. Bevorzugte Mischungen sind bei Temperaturen unterhalb 40 °C fließfähig, d.h. sie haben bei dieser Temperatur eine Viskosität von weniger als 10 Pas, insbesondere < 1Pas. Bei einer für die Verarbeitung zu hohen Viskosität und/oder Eigenstockpunkt der Mischung können bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Additiv eines Lösemittels zugesetzt werden. Lösemittel können aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe sein. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Additivkombination können aber auch bei getrennter Dosierung der Komponenten A und B genutzt werden.

[0050] Durch die Additive in ihren Schmier- und/oder Kaltfließeigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Additiv, bezogen auf das Destillat.

[0051] Die erfindungsgemäßen Additive können weiterhin in Form von Mischungen verwendet werden, die aus Additiven der beanspruchten Art, jedoch unterschiedlicher qualitativer und/oder quantitativer Zusammensetzung bestehen. Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Additivbestandteile kann über einen weiten Bereich variiert werden und z.B. 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 betragen. Auf diesem Wege lassen sich die Additive gezielt individuellen Anforderungen anpassen.

[0052] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließeigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren), Kammpolymere, Alkylphenol-Aldehydharze sowie öllösliche Amphiphile.

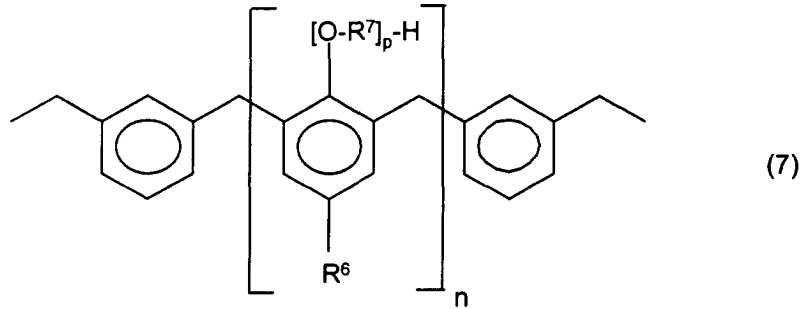
[0053] So haben sich Mischungen der Additive mit Copolymerisaten hervorragend bewährt, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerisate der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 35 Gew.-% Vinylestern noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin wie Diisobutylen, 4-Methylpenten oder Norbornen. Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additive mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten bzw. den Terpolymerisaten aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neononan- bzw. der Neodecansäure beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10.

[0054] Zur Verwendung als Fließverbesserer und/oder Lubricity-Additiv können die erfindungsgemäßen Additive ferner in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Weiterhin verstärken sie die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Additive. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z. B. Aminalsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP 0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Aldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

[0055] So können die erfindungsgemäßen Copolymere in Mischung mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel 7

5

10



15

worin R⁶ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, R⁷ für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

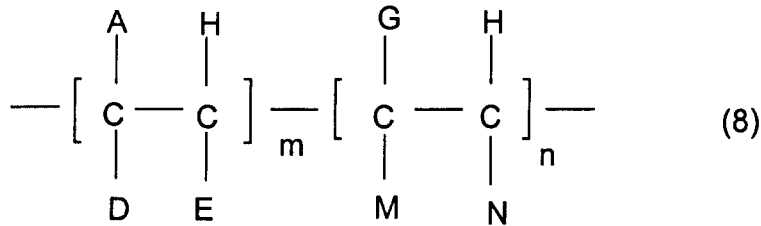
20

[0056] Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Plate and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumara/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆- bis C₂₄-α-Olefin und einem N-C₆-bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

25

[0057] Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel 8

30



35

beschrieben werden. Darin bedeuten

40

[0058]

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
- D H, CH₃, A oder R;
- E H oder A;
- G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
- M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
- N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
- R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
- R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
- n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

50

55

[0059] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispersatoren, Harzen bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0060] Die erfindungsgemäßen Additive sind geeignet, die Schmiereigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen mit nur gerinen Dosieraten zu verbessern. Darüberhinaus verbessern sie gleichzeitig die Kälteeigenschaften der additvierten Öle. Dabei werden die Emulgierereigenschaften der additvierten Öle weniger beeinträchtigt als es mit den Schmieradditiven des Standes der Technik der Fall ist. Die erfindungsgemäßen Additive sind

EP 1 134 273 A2

für die Verwendung in Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 0,05 Gew.-% Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten, die ihnen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Die erfindungsgemäßen Additive werden weiterhin vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95 %-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Sie können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

[0061] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamminhibitoren, Dehazern und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

[0062] Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive als Lubricity-Additive wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0063] Die Polymere A1-A4 wurden durch Hochdruckmassetpolymerisation aus Ethylen, Vinylacetat und hydroxyfunktionellen Comonomeren gemäß DE-A-197 57 830 hergestellt.

[0064] Die Bestimmung der hydroxyfunktionellen Comomere erfolgt durch Bestimmung der OH-Zahl durch Umsetzung des Polymers mit überschüssigem Acetanhydrid und anschließender Titration der gebildeten Essigsäure mit KOH.

[0065] Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219 (B) mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20) mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140 bzw. 160 C.

Tabelle 1:

Charakterisierung der hydroxyfunktionellen Copolymere	
Beispiel Nr.	Comonomer(e)
A1	Terpolymer aus Ethylen, 24 Gew.-% Vinylacetat und 9 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 200 mPas und einer OH-Zahl von 43 mg KOH/g
A2	Terpolymer aus Ethylen, 24 Gew.-% Vinylacetat und 12 Gew.-% Hydroxyethylvinylether mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 120 mPas und einer OH-Zahl von 78 mg KOH/g.
A3	Copolymer aus Ethylen und Hydroxypropylacrylat mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 138 mPas und einer OH-Zahl von 145 mg KOH/g.
A4	Terpolymer aus Ethylen, Dimethylvinylcarbinol und 15 Gew.-% Neodecansäurevinylester mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 100 mPas und einer OH-Zahl von 48 mg KOH/g.

Tabelle 2:

Charakterisierung der öllöslichen Amphiphile	
Muster	
B1	Ölsäure
B2	Tallölfettsäure
B3	Glycerinmonooleat
B4	Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid, mit Diethylenglykol zweifach verestert gemäß Beispiel 1 aus WO 97/45507
B5	Ölsäurediethanolamid
B6	Glycerinmonoocetadecylether

[0066] Die Bestimmung der Siedekennndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß

EP 1 134 273 A2

EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 3:

Charakterisierung der Testöle			
	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3
Siedebeginn [°C]	182	171	188
20 % [°C]	202	227	220
30 % [°C]	208	243	228
90 % [°C]	286	322	270
95 % [°C]	302	338	278
Cloud Point [°C]	-29	-9,4	-29
CFPP [°C]	-32	-11	-33
S-Gehalt [ppm]	3	38	6
Dichte [g/cm ³]	0,819	0,830	0,810
WS 1.4 [µm]	679	555	626

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

[0067] Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments an additivierten Ölen bei 60°C durchgeführt. Der High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) ist beschrieben in D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, No. 2, p. 217, 1986. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient und Wear Scar (WS 1.4) angegeben. Ein niedriger Reibungskoeffizient und ein niedriger Wear Scar zeigen eine gute Schmierwirkung

Tabelle 4:

Wear Scar in Testöl 1				
Beispiel	Additiv	Wear Scar	Friction	Film
1	150 ppm A1 50 %ig in B1	437	0,21	49
2	200 ppm A1 50 %ig in B1	375	0,16	69
3	400 ppm A1 50 %ig in B1	310	0,13	67
4	100 ppm A1 50 %ig in B3	406	0,17	67
5	300 ppm A1 50 %ig in B3	193	0,13	94
6	250 ppm A2 50 %ig in B2	276	0,14	73
7	200 ppm A3 50 %ig in B4	318	0,15	69
8	200 ppm A2 50%ig in B5	290	0,14	75
9	200 ppm A3 50%ig in B6	370	0,16	71
10 (Vgl.)	600 ppm A1 (50 %ig in SN)	484	0,29	14
11 (Vgl.)	600 ppm A2 (50 %ig in SN)	473	0,26	19
12 (Vgl.)	150 ppm B1	435	0,18	51
13(Vgl.)	100 ppm B3	389	0,18	72

EP 1 134 273 A2

Tabelle 5:

Wear Scar in Testöl 2				
Beispiel	Additiv	Wear Scar	Friction	Film
14	100 ppm A1 50 %ig in B1	380	0,18	69
15	200 ppm A1 50 %ig in B1	355	0,16	71
16	300 ppm A1 50 %ig in B1	344	0,16	73
17	200 ppm A1 50 %ig in B3	385	0,19	67
18	300 ppm A1 50 %ig in B3	183	0,12	93
19	150 ppm A4 50 %ig in B5	365	0,17	74
20	150 ppm A4 50 %ig in B6	420	0,19	65
21 (Vgl.)	100 ppm A1 (50 %ig in SN)	572	0,30	29
22 (Vgl.)	200 ppm A1 (50 %ig in SN)	552	0,27	40
23 (Vgl.)	300 ppm A1 (50 %ig in SN)	348	0,17	87
24 (Vgl.)	300 ppm B1	334	0,14	66
25 (Vgl.)	100 ppm B3	430	0,21	50
26	100 ppm A3 50 %ig in B1	380	0,18	69
27	200 ppm A3 50 %ig in B1	355	0,16	71
28	300 ppm A3 50 %ig in B1	344	0,16	73
29	200 ppm A3 50 %ig in B3	385	0,19	67
30	300 ppm A3 50 %ig in B3	183	0,12	93

Tabelle 6:

Wear scar in Testöl 3				
Beispiel	Additiv	Wear Scar	Friction	Film
31	300 ppm A3 50 %ig in B1	381	0,16	68
32	400 ppm A3 50 %ig in B1	364	0,15	69
33 (Vgl.)	200 ppm A3 (50 %ig in SN)	632	0,34	16
34 (Vgl.)	300 ppm A3 (50 %ig in SN)	593	0,29	36
35(Vgl.)	400 ppm A3 (50 %ig in SN)	303	0,16	87
36(Vgl.)	300 ppm B1	367	0,17	68

Emulgierneigung in Mitteldestillaten

[0068] Die Emulgierneigung wird gemäß ASTM D-1094-85 bestimmt. Dazu werden 80 ml des Dieselkraftstoffs in einem 100 ml Standzylinder mit dem zu testenden Additiv versetzt und 15 min. bei 60°C temperiert und geschüttelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 20 ml Pufferlösung pH 7,0 hinzugegeben und 2 Minuten geschüttelt. Nach 5 Minuten wird die Probe optisch beurteilt.

[0069] Bewertung der Trennschicht:

- 1 klar und sauber
- 1b kleine, klare Blasen, die schätzungsweise nicht mehr als 50 % der Trennschicht bedecken. Keine Schlieren, keine Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht.
- 2 Schlieren, Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht.
- 3 Schmalere Saum oder leichte Schaumbildung, oder beides.

EP 1 134 273 A2

4 Dichter Saum oder starke Schaumbildung, oder beides.

Bewertung der Phasentrennung

5 **[0070]**

- 1 Komplette Abwesenheit aller Emulsionen und/oder Abscheidungen in beiden Phasen oder oben auf der Ölphase.
 2 Schlieren, Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht.
 3 Emulsionen und/oder Niederschläge in beiden Phasen oder oben auf der Ölphase, und/oder Tropfen in der Wasserphase oder an der Wandung anhaftend (ausgenommen die Wandung über der Ölphase).
 Die Menge der Wasserphase ist in Klammern gesetzt angegeben.

Tabelle 7:

Emulgiertest in Testöl 1				
Beispiel	Additiv A	Additiv B	Trennschicht	Phasentrennung
37 (Vergleich)	250 ppm A1	-	1b	3 (20 ml)
38 (Vergleich)	250 ppm A3	-	1b	2 (20 ml)
39 (Vergleich)	-	250 ppm B1	3	2 (18 ml)
40 (Vergleich)	-	250 ppm B3	3	3 (6 ml)
41	125 ppm A1	125 ppm B1	1b	3 (20 ml)
42	250 ppm A1	250 ppm B1	1b	3 (20 ml)
43	125 ppm A1	125 ppm B3	1b	2 (20 ml)
44	250 ppm A1	250 ppm B3	1b	3 (20 ml)
45	125 ppm A3	125 ppm B1	1b	2 (20 ml)

Tabelle 8:

Emulgiertest in Testöl 2				
Beispiel	Additiv A	Additiv B	Trennschicht	Phasentrennung
46 (Vgl.)	250 ppm A3	-	1b	2 (20 ml)
47 (Vgl.)	-	250 ppm B1	2	2-3 (18 ml)
48 (Vgl.)	-	250 ppm B3	2	2-3 (17 ml)
49	125 ppm A3	125 ppm B1	1b	2 (20 ml)
50	125 ppm A3	125 ppm B3	1b	2 (20 ml)

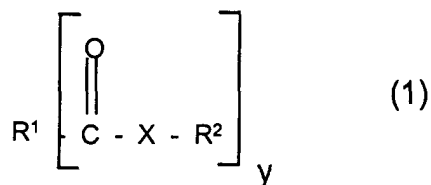
Tabelle 9:

Emulgiertest in Testöl 3				
Beispiel	Additiv A	Additiv B	Trennschicht	Phasentrennung
51 (Vergleich)	250 ppm A3	-	1b	1-2 (20 ml)
52 (Vergleich)				
53 (Vergleich)	-	250 ppm B1	2-3	2-3 (18 ml)
54				
55	125 ppm A3	125 ppm B1	1b	2 (20 ml)

Patentansprüche

1. Additive zur Verbesserung von Schmiereigenschaften von Brennstoffölen, enthaltend

5 A) 10 - 95 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Amphiphils der Formeln 1



15 und/oder 2



20 worin R¹ einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR³, O oder S, y = 1, 2, 3 oder 4, R² Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R³ einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen C₁-C₂₀-Alkylrest bedeutet, oder XR² gleich NR⁴¹R⁴² bedeutet, worin R⁴¹ einen Rest der Formel 3a



30 und R⁴² einen Rest der Formel 3b



35 bedeutet, R⁴³ für eine C₂- bis C₁₀-Alkylengruppe steht, R⁴⁴ Wasserstoff, Methyl, C₂- bis C₂₀-Alkyl, einen Rest der Formel 3c



40 oder einen Alkoxyrest, und R⁴⁵ Wasserstoff oder einen Rest der Formel 3c bedeutet, und m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten, und

45 B) 5-90 Gew.-% mindestens eines Copolymers welches

45 B1) 0,5 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen, und

B2) 85 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethylen ableiten, sowie gegebenenfalls

50 B3) 0 bis 20 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, Vinylestern, Vinylethern und Alkenen enthält, mit der Maßgabe, dass die unter B3) genannten Struktureinheiten von den unter B1) und B2) genannten Struktureinheiten verschieden sind,

55 und das Copolymer eine mittlere Molekülmasse Mw von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 5 und 300 mg KOH/g aufweist.

2. Additiv gemäß Anspruch 1, wobei das Copolymer B eine OH-Zahl von 15 bis 200 mg KOH/g aufweist.

EP 1 134 273 A2

3. Additiv gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei das Copolymer B ein mittleres Molekulargewicht M_w von 700 bis 10.000 g/mol aufweist.

5 4. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil der Struktureinheiten B1 zwischen 1 und 15 mol-% liegt.

5. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das öllösliche Amphiphil eine Fettsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder ein von einer solchen Fettsäure abgeleiteter Ester ist.

10 6. Brennstofföl, umfassend ein Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt von 0,05 Gew.-% oder weniger, und 0,001 bis 2 Gew.-% eines Additivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

15 7. Verwendung eines Additivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mitteldestillaten mit 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt oder weniger.

8. Mischungen eines Additivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 mit Fließverbesserern, Kammpolymeren und/oder Paraffindispersatoren.

20

25

30

35

40

45

50

55