



(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: **01104846.9**

(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 10012947**

(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)**

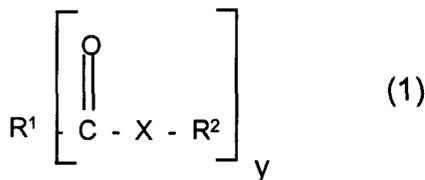
(54) **Mischungen aus Carbonsäuren, deren Derivaten und hydroxylgruppenhaltigen polymeren, sowie deren Verwendung zur Verbesserung der Schmierwirkung von Ölen**

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



und R<sup>42</sup> eine Rest der Formel 3b

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



bedeutet, R<sup>43</sup> für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylengruppe steht, R<sup>44</sup> Wasserstoff, Methyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, eine Rest der Formel 3c



und/oder 2



oder einen Alkoxyrest, und R<sup>45</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel 3c bedeutet, und m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten, und

worin R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR<sup>3</sup>, O oder S, y = 1, 2, 3 oder 4, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R<sup>3</sup> einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest bedeutet, oder XR<sup>2</sup> gleich NR<sup>41</sup>R<sup>42</sup> bedeutet, worin R<sup>41</sup> eine Rest der Formel 3a

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

B1) 5 bis 80 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen, und

B2) 20 bis 95 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens

## EP 1 134 274 A2

6 Kohlenstoffatomen tragen, sowie gegebenenfalls

B3) 0 bis 40 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, Vinylestern, Vinylethern und Alkenen, mit der Maßgabe, dass die unter B3) genannten Struktureinheiten von den unter B1) und B2) ge-

nannten Struktureinheiten verschieden sind,

und das Copolymer eine mittlere Molekülmasse  $M_w$  von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 10 und 350 mg KOH/g aufweist.

**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-0 680 506 offenbart die Verwendung von Estern von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen als schmierfähigkeitsverbessernden Zusatz zu Brennstoffölen.

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

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

**[0008]** 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 aus Ethylen/ungesättigte Ester-Copolymeren zur synergistischen Verbesserung der Schmierwirkung von hochschwefelten Ölen.

**[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.

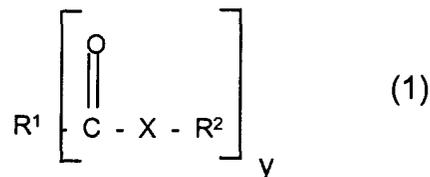
**[0010]** Die polymeren Additive des Standes der Technik, die gleichzeitig die Kaltfließeigenschaften und die Schmierfähigkeit von schwefelarmen Brennölen verbessern, haben oftmals den Nachteil, dass sie aufgrund ihrer höheren Viskosität zur Verbesserung ihrer Handhabung als Lösung oder Dispersion in geeigneten Lösemitteln verwendet werden müssen. Die Verwendung von Lösemitteln bedingt jedoch erhöhte Dosieraten und somit den Transport größerer Stoffmengen.

**[0011]** Die vorliegender Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand somit darin, Additivzusammensetzungen aufzufinden, die die Kaltfließ- und Schmiereigenschaften von Brennstoffölen verbessern und auch in kleinen Additivmengen wirksam sind.

**[0012]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich öllösliche Amphiphile sehr gut als Lösemittel für hydroxylgruppenhaltige Copolymere eignen. Zudem werden geringere Dosieraten benötigt, als aus der Wirksamkeit der Komponenten zu erwarten ist.

**[0013]** 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 R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR<sup>3</sup>, O oder S, y = 1, 2, 3 oder 4, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R<sup>3</sup> einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest bedeutet,

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

B1) 5 bis 80 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen,

B2) 20 bis 95 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen tragen, sowie gegebenenfalls

B3) 0 bis 40 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, Vinylestern, Vinylethern und Alkenen, mit der Maßgabe, dass die unter c) genannten Struktureinheiten von den unter a) und b) genannten Struktureinheiten verschieden sind, enthalten,

und das Copolymer eine mittlere Molekülmasse Mw von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 10 und 350 mg KOH/g aufweist.

**[0014]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, die die genannten Additive enthalten.

**[0015]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Additive zur Verbesserung der Schmiereigenschaften von Brennstoffölen.

**[0016]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Brennstoffölen.

**[0017]** Das öllösliche Amphiphil (Komponente A) umfasst vorzugsweise einen Rest R<sup>1</sup> mit 5 bis 40, insbesondere 12 bis 26 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist R<sup>1</sup> linear oder verzweigt und enthält bei linearen Resten 1 bis 3 Doppelbindungen. Der Rest R<sup>2</sup> 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 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 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.

**[0018]** 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.

**[0019]** 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.

**[0020]** 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 (Octadecensäure), 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.

**[0021]** 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.

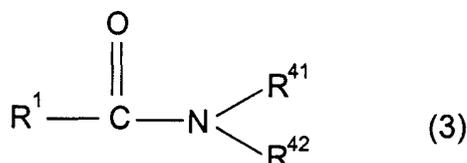
**[0022]** Ist X ein stickstoffhaltiger Rest, so sind Umsetzungsprodukte von Ethanolamin, Diethanolamin, Hydroxypropylamin, Dihydroxypropylamin, n-Methylethanolamin, Diglykolamin und 2-Amino-2-methylpropanol geeignet. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Amidierung, wobei auch die entstandenen Amide freie OH-Gruppen tragen. Als

EP 1 134 274 A2

Beispiele seien Fettsäuremonoethanolamide, -diethanolamide und -N-methylethanolamide genannt. R<sup>3</sup> steht bevorzugt für Methyl und Ethyl.

[0023] Das multifunktionelle Additiv kann in einer Ausführungsform als Komponente A Verbindungen der Formel 3 enthalten.

5



10

worin R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat, R<sup>41</sup> einen Rest der Formel 3a

15



und R<sup>42</sup> einen Rest der Formel 3b

20



bedeutet, R<sup>43</sup> für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylengruppe steht, R<sup>44</sup> Wasserstoff, Methyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, einen Rest der Formel 3c

25



30

oder einen Alkoxyrest, und R<sup>45</sup> 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

35

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

40

R<sup>43</sup> steht vorzugsweise für einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-, insbesondere für einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Rest. Das Polyamin, von dem sich die aus R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 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 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Gruppen miteinander verbunden sind und die in randständiger Position mit Acyl- oder Alkylresten abgesättigt sind.

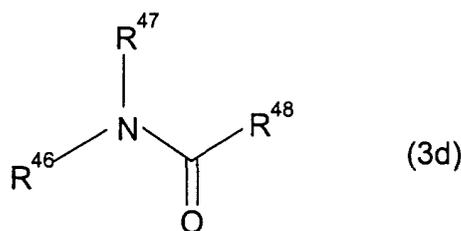
45

R<sup>44</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, einen Acylrest oder für eine Alkoxygruppe der Formel -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, sowie deren Mischungen.

50

[0024] Als Amphiphil ebenfalls geeignet sind Verbindungen der Formel 3d

55



10  
worin

15  
 $R^{46}$  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  $\gamma$ -Hydroxybuttersäurealdfettamid genannt. 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.

25  
 [0025]  $\gamma$  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  $\alpha$ -Olefinen und/oder von Oligomeren niederer  $C_3$ - $C_5$ -Olefine wie Poly(propylen) oder Poly(isobutylen) ableiten.

30  
 [0026] 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.

35  
 [0027] 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.

40  
 [0028] 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. Glycerinmonooctadecylether 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.

45  
 [0029] Das Copolymer, das den Bestandteil B des erfindungsgemäßen Additivs bildet, enthält freie OH-Gruppen.

50  
 [0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Copolymer eine OH-Zahl von 10 bis 300, insbesondere 20 bis 250 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. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil der Struktureinheiten (B1) zwischen 10 und 70 mol-%, insbesondere zwischen 15 und 60 mol-%.

55  
 [0031] 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. Diese Reste enthalten wenigstens eine Hydroxylgruppe, die an einer beliebigen Stelle des Restes stehen kann, bevorzugt aber am Kettenende ( $\omega$ -Stellung) bzw. in para-Stellung bei Ringsystemen steht.

[0032] Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 4

## EP 1 134 274 A2



5 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,  $\alpha$ -Hydroxypropylvinylester, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.

**[0033]** Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 5



10 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.

15 **[0034]** Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 6



20 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.

25 **[0035]** 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.

30 **[0036]** Bevorzugte Comonoinere (B2) sind olefinisch ungesättigte Verbindungen, die Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 6 C-Atomen (unter Ausschluss der zur Polymerisation erforderlichen olefinischen Gruppe) tragen. Diese Kohlenwasserstoffreste können linear, verzweigt, cyclisch und/oder aromatisch sein. Neben Kohlenwasserstoffgruppen können sie auch untergeordnete Mengen weiterer funktioneller Gruppen mit Heteroatomen, wie beispielsweise Nitro-, Halogen-, Cyano-, Aminogruppen tragen, sofern diese die Öllöslichkeit nicht beeinträchtigen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Monomere aus folgenden Gruppen:

35 b1) Vinylester von Carbonsäuren mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Octylvinylester, 2-Ethylhexylvinylester, Laurinsäurevinylester, Octadecylvinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester.

40 b2) (Meth)acrylsäureester mit Alkoholen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Tetradecylacrylat, Hexadecylacrylat, sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure und Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure

45 b3) Alkylvinylether, die mindestens einen  $C_6$ -Alkylrest tragen, wie z.B. Octadecylvinylether

b4) Olefine und Vinylaromaten mit Kettenlängen von mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octecen, 1-Eicosen, technische  $\alpha$ -Olefinschnitte, wie  $C_{20}$ - $C_{24}$ - $\alpha$ -Olefin,  $C_{24}$ - $C_{28}$ - $\alpha$ -Olefin,  $C_{30+}$ - $\alpha$ -Olefin, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methoxystyrol.

50 **[0037]** Es können sowohl einzelne Comonomere B2 als auch Mischungen verschiedener Comonomere der einzelnen und/oder verschiedenen Monomere b1) bis b4) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Comonomere B2 sind die oben genannten olefinisch ungesättigten Verbindungen der Gruppen b1) bis b4) mit Kohlenwasserstoffresten, die mindestens 8 C-Atome umfassen. Bevorzugt tragen mindestens 10 mol-%, bevorzugt mindestens 25 mol-%, insbesondere mehr als 50 mol-% der Monomere B2 lineare Kohlenwasserstoffreste. Vorzugsweise liegt der Anteil an Comonomeren B2 an den erfindungsgemäßen Polymeren zwischen 30 und 90 mol-%, insbesondere zwischen 40 und 80 mol-%.

**[0038]** Als weitere Comonomere B3 können gegebenenfalls bis zu 40 mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylate wie Methacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, sowie die entsprechenden Methacrylsäureester, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Hexylvinylester, Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Hexen, 4-Methylpenten-, Diisobutylen, Norbornen einpolymerisiert werden. Desgleichen können Stickstoff enthaltende Monomere wie z.B.

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,

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,

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.

**[0039]** Zur Erzielung einer leichteren Handhabbarkeit und besseren Löslichkeit der Additive enthalten vorzugsweise bis zu 20 mol-%, insbesondere bis zu 10 mol-% der Comonomere B2 und gegebenenfalls B3 verzweigte Alkylketten. Dabei sind auch Oligomere und Polymere niederer Olefine wie z.B. Poly(propylen), Poly(buten) und Poly(isobutylen) geeignet, wobei solche Oligomere mit hohem Anteil an endständigen Doppelbindungen (> 50 mol-%, bevorzugt > 70 mol-%, insbesondere > 75 mol-%) bevorzugt sind.

**[0040]** 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.

**[0041]** 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.

**[0042]** Dazu ist es erforderlich, ein Polymer mit freien Säuregruppen herzustellen. Diese stammen aus der Copolymerisation einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder einem solchen Derivat einer Carbonsäure mit den weiteren, hier definierten Comonomeren B1 und gegebenenfalls B2. Bei diesen Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten handelt es sich vorzugsweise um Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, sowie deren Derivate. In einer polymeranalogen Reaktion werden hieraus die Hydroxylgruppen tragenden Monomere B1 hergestellt.

**[0043]** Als Derivate der Carbonsäuren sind deren Anhydride bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. Bei Copolymeren des Maleinsäureanhydrids (MSA) mit  $\alpha$ -Olefinen sind alternierende Copolymere bevorzugt, die etwa 40 bis 60 mol-% MSA und 60-40 mol-%  $\alpha$ -Olefin enthalten.

**[0044]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere mittels polymeranaloger Umsetzung werden die polymeren Säuregruppen mit mindestens bifunktionellen Reagentien, die zumindest eine OH-Funktion tragen, umgesetzt. Die Bindung an das Polymer kann über Hydroxygruppen als Ester und/oder über primäre bzw. sekundäre Aminogruppen in Form von Amidinen, 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 N<sub>2</sub>). 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, Aminopropan-diol sowie alkoxylierte Polyamine. Letztere können beispielsweise von Etylendiamin, Hexamethyldiamin, 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 alkoxy-

liert 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.

**[0045]** 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 einpolymerisiertem Säure(derivat) umgesetzt.

**[0046]** Um bei gegebenem Basispolymer eine niedrigere OH-Zahl einzustellen und damit die Öllöslichkeit zu verbessern, können bis zu 50 mol-% des hydroxyfunktionellen Reagenzes durch Alkylamine und/oder Alkohole mit bis zu 24 C-Atomen ersetzt werden.

**[0047]** Weiterhin können die Copolymere B durch Oxalkylierung der Säuregruppen enthaltenden Copolymere erhalten werden. Dazu geeignete Copolymere sind beispielsweise solche von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit den Comonomeren B2 und gegebenenfalls B3. Diese werden an den Säuregruppen mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-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.

**[0048]** Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Polymerisationsverfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5. Auflage, Vol. A21, Seiten 305 bis 413). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Fällungs- sowie Massepolymerisation. Bevorzugt sind Masse- und Lösungspolymerisation. 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)-peroxidicarbonat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperpivalat, 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.

**[0049]** Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 - 300°C, vorzugsweise bei 80 - 250°C, wobei bei Verwendung von Monomeren und/oder Lösemitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur zweckmäßig unter Druck gearbeitet wird. Die Polymerisation wird zweckmäßig unter Luftausschluss, z.B. unter Stickstoff durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation stört. Bei der Wahl des Initiators bzw. des Initiatorsystems ist es zweckmäßig, darauf zu achten, dass die Halbwertszeit des Initiators bzw. Initiatorsystems bei der gewählten Polymerisationstemperatur weniger als 3 Stunden beträgt. Bevorzugt liegt sie zwischen 0,5 Minuten und einer Stunde.

**[0050]** Das gewünschte Molekulargewicht der Copolymerisate ergibt sich bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Konzentration und Temperatur. Zur Erzielung niedermolekularer Copolymere kann weiterhin unter Zusatz von Moderatoren gearbeitet werden. Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Aldehyde, Ketone, Alkohole sowie organische Schwefel-Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan und n-Dodecylmercaptan. 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.

**[0051]** Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind z.B. übliche Rührkessel mit beispielsweise Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührer und für die kontinuierliche Herstellung Rührkesselkaskaden, Rührreaktoren oder statische Mischer.

**[0052]** Bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Copolymeren ist neben der lösemittelfreien Massepolymerisation die Lösungspolymerisation. Sie wird durchgeführt in Lösungsmitteln, in denen die Monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren sowie den gebildeten Copolymeren keine Reaktion eingehen. Beispielsweise sind dies organische, bevorzugt aromatische Lösemittel, wie Cumol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder auch kommerzielle Lösemittelgemische, wie ® Solvent Naphtha, ® Shellsol AB oder ® Solvesso 150, 200.

**[0053]** Bei der Herstellung können alle Monomere vorgelegt und durch Zugabe eines Radikalkettenstarters und Wärmezufuhr polymerisiert werden.

**[0054]** Zweckmäßigerweise wird jedoch das Lösungsmittel und gegebenenfalls ein Teil der Monomeren (z.B. ca. 5 - 20 %) vorgelegt und der Rest der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zudosiert.

**[0055]** Die Konzentration der zu polymerisierenden Monomeren liegt zwischen 20 und 95 Gew.-%, bevorzugt 50 und 90 Gew.-%.

**[0056]** Das feste Copolymer kann durch Ausfällung mit geeigneten Nicht-Lösemitteln, wie Aceton oder Methanol oder durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. Es ist jedoch zweckmäßig, für die Polymerisation ein Lösungsmittel zu wählen, in dem das Polymer direkt erfindungsgemäß eingesetzt werden kann.

**[0057]** 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 < 1 Pas. 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. 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.

**[0058]** Durch die Additive in ihren Schmier- und/oder Kaltfließigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Additiv, bezogen auf das Destillat.

**[0059]** 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.

**[0060]** 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 Kaltfließigenschaften 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.

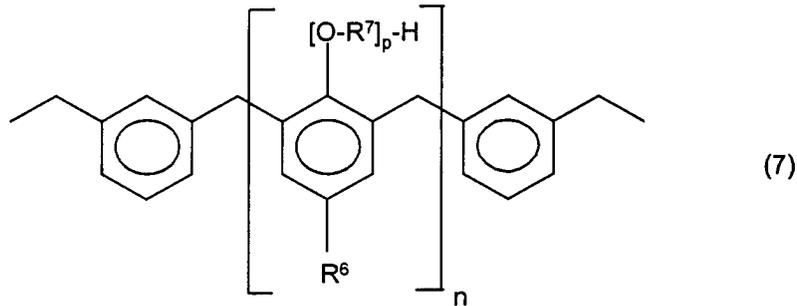
**[0061]** So haben sich Mischungen der Additive mit Copolymerisaten hervorragend bewährt, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten 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.

**[0062]** 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. Aminsalze 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  $\alpha,\beta$ -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  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Aldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

**[0063]** 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 R<sup>6</sup> für C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, R<sup>7</sup> für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

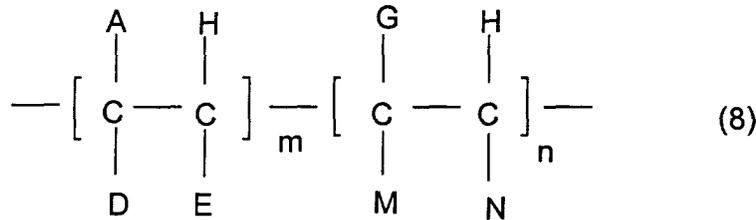
20

**[0064]** 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. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C<sub>6</sub>- bis C<sub>24</sub>-α-Olefin und einem N-C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-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

**[0065]** Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel 8

30



35

beschrieben werden. Darin bedeuten

40

**[0066]**

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
- D H, CH<sub>3</sub>, A oder R;
- E H oder A;
- 45 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;
- 50 m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
- n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

55

**[0067]** 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.

**[0068]** Die erfindungsgemäßen Additive sind insbesondere geeignet, die Schmiereigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Darüberhinaus verbessern sie gleichzeitig die Kaltfließeigenschaften der additivierten Öle. Sie sind für die Verwendung in Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im

## EP 1 134 274 A2

Bereich von 120 bis 450°C sieden, 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.

**[0069]** Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunkterniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamminhibitoren, Dehazern und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

**[0070]** Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive als Lubricity-Additive wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

**[0071]** Die Bestimmung der hydroxyfunktionellen Comonomere erfolgt durch Bestimmung der OH-Zahl durch Umsetzung des Polymers mit überschüssigem Acetanhydrid und anschließender Titration der gebildeten Essigsäure mit KOH.

**[0072]** Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219 (B) mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20) mit Platte-Kegel-Meßsystem.

Tabelle 1:

Charakterisierung der hydroxyfunktionellen Copolymere	
Muster	Copolymer
A1	Copolymer aus 50 mol-% Hydroxyethylmethacrylat und 50 mol-% Octadecen mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 70 mPas und einer OH-Zahl von 185 mg KOH/g.
A2	Copolymer aus 25 mol-% Hydroxybutylvinylether und 75 mol-% Octadecylvinylether mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 54 mPas und einer OH-Zahl von 70 mg KOH/g
A3	Terpolymer aus 18 mol-% Ethylenglykolmonovinylether, 67 mol-% Octadecylacrylat und 15 mol-% Vinylacetat mit einer Schmelzviskosität bei 140°C von 82 mPas und einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g.
A4	Terpolymer aus 50 mol-% Maleinsäureanhydrid, 25 mol-% Tetradecen und 25 mol-% Hexadecen mit einer Schmelzviskosität bei 160° C von 50 mPas, verestert mit Diethylenglykol. Die OH-Zahl beträgt 225 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

**[0073]** Die Bestimmung der Siedekennndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

## EP 1 134 274 A2

Tabelle 3:

Charakterisierung der Testöle	
	Testöl 1
Siedebeginn [°C]	185
20 % [°C]	201
30 % [°C]	207
90 % [°C]	289
95 % [°C]	305
Cloud Point [°C]	-27
CFPP [°C]	-30
S-Gehalt [ppm]	13
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,817
WS 1.4 [µm]	676

### Schmierwirkung in Mitteldestillaten

**[0074]** 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 Wear Scar (WS 1.4) angegeben. Ein niedriger Wear Scar zeigt eine gute Schmierwirkung.

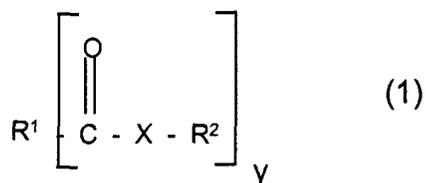
Tabelle 4:

Wear Scar in Testöl 2		
Beispiel	Additiv	Wear Scar 1.4 µm
1	200 ppm (A1 + B1 / 1:1)	334 µm
2	250 ppm (A1 + B3 / 2:1)	290 µm
3	200 ppm (A2 + B2 / 1:1)	310 µm
4	150 ppm (A2 + B5 / 1:1)	370 µm
5	175 ppm (A3 + B2 / 1:2)	380 µm
6	250 ppm (A3 + B4 / 2:1)	385 µm
7	300 ppm (A4 + B1 / 3:1)	355 µm
8 (Vgl.)	350 ppm (A1 in Solvent Naphtha / 1:1)	410 µm
9 (Vgl.)	500 ppm (A2 in Solvent Naphtha / 1:1)	480 µm
10 (Vgl.)	500 ppm (A3 in Solvent Naphtha / 1:1)	420 µm
11 (Vgl.)	400 ppm (A4 in Solvent Naphtha / 1:1)	224 µm
12 (Vgl.)	150 ppm B1	435 µm
13 (Vgl.)	150 ppm B2	449 µm
14 (Vgl.)	150 ppm B3	389 µm
15 (Vgl.)	150 ppm B4	460 µm
16 (Vgl.)	125 ppm B5	470 µm

## 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 R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR<sup>3</sup>, O oder S, y = 1, 2, 3 oder 4, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R<sup>3</sup> einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest bedeutet, oder XR<sup>2</sup> gleich NR<sup>41</sup>R<sup>42</sup> bedeutet, worin R<sup>41</sup> eine Rest der Formel 3a



30 und R<sup>42</sup> eine Rest der Formel 3b



35 bedeutet, R<sup>43</sup> für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylengruppe steht, R<sup>44</sup> Wasserstoff, Methyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, eine Rest der Formel 3c



40 oder einen Alkoxyrest, und R<sup>45</sup> 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 welche

45 B1) 5 bis 80 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen, und

45 B2) 20 bis 95 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen tragen, sowie gegebenenfalls

50 B3) 0 bis 40 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, Vinylestern, Vinylethern und Alkenen, mit der Maßgabe, dass die unter B3) genannten Struktureinheiten von den unter a) und b) genannten Struktureinheiten verschieden sind,

55 und das Copolymer eine mittlere Molekülmasse Mw von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 10 und 350 mg KOH/g aufweist.

2. Additiv gemäß Anspruch 1, wobei das Copolymer B eine OH-Zahl von 20 bis 250 mg KOH/g aufweist.

## EP 1 134 274 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 10 und 70 mol-% liegt.
5. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Anteil der Comonomeren B2 an den erfindungsgemäßen Polymeren zwischen 30 und 90 mol-% liegt.
- 10 6. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei bis zu 20 mol-%, insbesondere bis zu 10 mol-% der Comonomere B2 und gegebenenfalls B3 verzweigte Alkylketten enthalten.
7. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei das öllösliche Amphiphil eine Fettsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder ein von einer solchen Fettsäure abgeleiteter Ester ist.
- 15 8. 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 7.
- 20 9. Verwendung eines Additivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mitteldestillaten mit 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt oder weniger.
10. Mischungen eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 mit Fließverbesserern, Kammpolymeren und/oder Paraffindispersatoren.

25

30

35

40

45

50

55