

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 209 217 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.05.2002 Patentblatt 2002/22

(51) Int Cl.7: **C10L 1/22, C10L 10/04**

(21) Anmeldenummer: **01126253.2**

(22) Anmeldetag: **06.11.2001**

(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)
- **Kupetz, Markus**
46539 Dinslaken (DE)

(30) Priorität: **24.11.2000 DE 10058356**

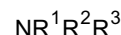
(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al**

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) **Brennstofföle mit verbesserter Schmierwirkung, enthaltend Umsetzungsprodukte aus Fettsäuren mit kurzkettigen öllöslichen Aminen**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend neben einem Mitteldestillat mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt Umsetzungsprodukte aus



- A) Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, und
B) primären, sekundären oder tertiären Aminen der Formel

worin R^1 für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, R^1 oder Alkyl mit 1-12 C-Atomen stehen.

EP 1 209 217 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit kurzkettigen öllöslichen Aminen mit guter Kältestabilität sowie deren Verwendung zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mitteldestillat-Brennstoffölen.

[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 Dieseltreibstoffe betreffende 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] WO-A-99/36489 offenbart die Verwendung von Mischungen monomerer und polymerer Fettsäuren zur Verbesserung der Schmierwirkung von schwefelarmen Mitteldestillaten.

[0006] EP-A-0 798 364 offenbart Salze und Amide aus Mono- bis Tetracarbonsäuren mit 2 bis 50 C-Atomen und aliphatischen Mono-/Polyaminen mit 2 bis 50 C-Atomen und 1 bis 10 N-Atomen als Lubricity-Additive für schwefelarmen Dieselmotorkraftstoff. Bevorzugte Amine haben 8 - 20 C-Atome, wie z.B. Cocofettamin, Talgfettamin und Oleylamin.

[0007] WO-A-95/33805 offenbart die Verwendung von Kaltfließverbesserern zur Verbesserung der Schmierwirkung von schwefelarmen Mitteldestillaten. Als geeignete Substanzen werden auch polare stickstoffhaltige Verbindungen genannt, die eine Gruppe NR¹³ enthalten, wobei R¹³ einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen darstellt, und in Form eines Kations vorliegen kann.

[0008] WO-A-96/18706 offenbart in Analogie zu WO-A-95/33805 die Verwendung der dort genannten stickstoffhaltigen Verbindungen in Kombination mit Lubricity-Additiven.

[0009] WO-A-96/23855 offenbart in Analogie zu WO-A-95/33805 die Verwendung der dort genannten stickstoffhaltigen Verbindungen in Kombination mit Detergent-Additiven.

[0010] EP-A-0 926 221 offenbart Salze von C₆-C₂₀-Alkylphenolen mit primären bzw. sekundären aliphatischen C₆-C₅₀-Monoaminen zur Verbesserung der Schmierwirkung von schwefelarmem Dieselmotorkraftstoff.

[0011] WO-A-00/15739 offenbart schwefelarmen Dieselmotorkraftstoff mit verbesserter Schmierwirkung, enthaltend mindestens eine Dicarbonsäure, mindestens ein Amin mit geradkettigem Kohlenwasserstoffrest, und gegebenenfalls eine Monocarbonsäure. Dabei kann es sich um physikalische Mischungen wie auch um Salze, Amide und/oder Imide, handeln. Die additvierten Öle zeigen verbesserte Schmierfähigkeit, Lagerstabilität und Korrosionsschutz.

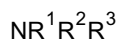
[0012] Die nach dem Stand der Technik verwendeten Fettsäuren, Fettsäureammoniumsalze und Fettsäureamide haben den Nachteil, dass sie bei der Lagerung bei niedrigen Temperaturen, d.h. oftmals bei Raumtemperatur, meistens bei Temperaturen von 0°C spätestens bei -5°C erstarren, bzw. dass sich kristalline Anteile abscheiden und Probleme beim Handling bereiten. Dieses Problem ist auch durch Verdünnen mit organischen Lösemitteln nur teilweise zu lösen, da auch aus diesen Lösungen Anteile auskristallisieren bzw. die Lösung geliert und erstarrt. Sie müssen für den Einsatz als Lubricity-Additive also stark verdünnt werden oder in beheizten Lagerbehältern vorgehalten und über beheizte Leitungen dosiert werden.

[0013] Die vorliegende Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Lubricity-Additive aufzufinden, die die Schmierwirkung von Mitteldestillaten verbessern, aber selbst in der Kälte homogen, klar und insbesondere fließfähig bleiben, und die Kaltfließ Eigenschaften der Mitteldestillate nicht nachteilig beeinflussen.

[0014] Es wurde gefunden, dass Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit verzweigten, kurzkettigen, öllöslichen Aminen auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen, teilweise bis unter -20°C, in besonderen Fällen bis unter -50°C über längere Zeit fließfähig und klar bleiben und zudem die Schmierwirkung von Mitteldestillaten effizienter verbessern als reine Fettsäuren des Standes der Technik.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind somit Brennstofföle, enthaltend neben einem Mitteldestillat mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt Umsetzungsprodukte aus

- A) Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, und
B) primären, sekundären oder tertiären Aminen der Formel

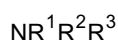


worin R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, R¹ oder Alkyl mit 1-12 C-Atomen stehen.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der genannten Umsetzungsprodukte zur Verbesserung der Schmiereigenschaften schwefelarmer Mitteldestillate.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mitteldestillaten mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend Umsetzungsprodukte aus

- A) Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, und
B) primären, sekundären oder tertiären Aminen der Formel



worin R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, R¹ oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen stehen.

[0018] Bevorzugte Fettsäuren (Bestandteil A) sind solche mit 8 bis 40 C-Atomen, insbesondere 12 bis 22 C-Atomen. Sie können eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten und natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Bevorzugt umfasst Bestandteil A Fettsäuren, die mindestens eine Doppelbindung enthalten bzw. Fettsäuremischungen, in denen mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 %, speziell mindestens 90 % der Bestandteile eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. Bei mehrfach ungesättigten Carbonsäuren können deren Doppelbindungen isoliert oder auch konjugiert sein. Der Anteil der gesättigten Fettsäuren liegt bevorzugt unter 20 %, insbesondere unter 10 %, speziell unter 5 %. Die Alkylreste der Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie können jedoch weitere Substituenten wie z.B. Hydroxy-, Halogen-, Amino- oder Nitrogruppen tragen, sofern diese den vorwiegenden Kohlenwasserstoffcharakter nicht beeinträchtigen. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Linolsäure, Linolen-, Elaeosterin- und Arachidonsäure, Ricinolsäure sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen, wie z.B. Cocosöl-, Erdnussöl-, Fisch-, Leinöl-, Palmöl-, Rapsöl-, Ricinen-, Ricinusöl-, Rüböl-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl- und Tallölfettsäure. Bevorzugte Fettsäure(mischungen) haben Jodzahlen von mindestens 40 gJ/100 g, bevorzugt mindestens 80 gJ/100 g, insbesondere mindestens 125 gJ/100 g.

[0019] Geeignet sind ebenfalls Dicarbonsäuren, wie Dimerfettsäuren und Alkyl- sowie Alkenylbernsteinsäuren mit C₈-C₅₀-Alk(en)ylresten, bevorzugt mit C₈-C₄₀-, insbesondere mit C₁₂-C₂₂-Alkylresten. Die Alkylreste können linear wie auch verzweigt (oligomerisierte Alkene wie Oligopropylen, Polyisobutylen) sein.

[0020] Die Fettsäuren können weiterhin 1-40%, speziell 1-25 % Harzsäuren enthalten.

[0021] Geeignete Amine (Bestandteil B) sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die mindestens einen verzweigten C₃-C₁₈-Alkylrest, bevorzugt C₄-C₁₂-Alkylrest, insbesondere C₄-C₈-Alkylrest tragen. Unter Verzweigung wird hier sowohl eine C-Kettenverzweigung (z. B. Isoalkylreste und tert.-Alkylreste) als auch die Bindung der Aminogruppe an ein sekundäres oder tertiäres C-Atom verstanden. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um sekundäre und tertiäre Amine, die mindestens zwei verzweigte C₃-C₁₈-Alkylreste, bevorzugt C₄-C₁₂-Alkylreste, insbesondere C₄-C₈-Alkylreste tragen. Vorzugsweise enthalten die Amine mindestens 4, insbesondere mindestens 8, speziell mindestens 10 Kohlenstoffatome. Die Verzweigung des Alkylrests ist bevorzugt ein tertiäres C-Atom. Die Verzweigung enthält in einer bevorzugten Ausführungsform die Bindung zum Stickstoff. Bevorzugte verzweigte Alkylreste sind der Isopropyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, 3-Methyl-butyl-, Amyl-, 2-Ethylhexylrest, sowie die verschiedenen Isomere des iso-Nonylrests. Gleichfalls geeignet sind nicht endständig substituierte Alkylreste wie z. B. 2-Aminobutan, 2-Aminopentan, 3-Aminopentan, 2-Aminohexan, 3-Aminohexan, 2-Aminoheptan, 2-Amino-6-methylheptan und 2-Amino-5-methylhexan.

[0022] In einer weiteren Ausführungsform stehen R² und R³ bevorzugt für Wasserstoff oder niederes Alkyl mit 1-4 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl.

[0023] Geeignete Amine sind z.B. Isopropylamin, Isobutylamin, 2-Aminobutan, 3-Methylbutylamin, 2-Amylamin, 3-Amylamin, tert.-Amylamin, 2-Ethylhexylamin, Isononylamin, Di-sec.-butylamin, Di-2-Amylamin, Di-3-Amylamin, Di-

tert-Amylamin, Di(2-ethylhexyl)amin, Di-isononylamin sowie Mischungen mehrerer Amine.

[0024] Die Umsetzung von Carbonsäure und Amin erfolgt vorzugsweise durch Mischen beider Komponenten bei niedrigen Temperaturen zum Ammoniumsalz. Durch Erhitzen können die Umsetzungsprodukte, sofern die eingesetzten Amine höchstens zwei Alkylreste tragen, unter Abspaltung von Wasser in Amide bzw., sofern die Amine nur einen Alkylrest tragen, in Imide überführt werden.

[0025] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte werden bevorzugt zwischen 0,1 und 1,2, bevorzugt zwischen 0,2 und 1,0 Mol, insbesondere zwischen 0,9 und 1,0 mol Amin pro mol Säuregruppe eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Fettsäuresalze. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um teilneutralisierte bzw. teilamidierte Fettsäuren, d.h. Mischungen aus Fettsäuren und deren Salzen und/oder Amiden. Höhere als equimolare Aminmengen können eingesetzt werden, bringen aber keine Vorteile.

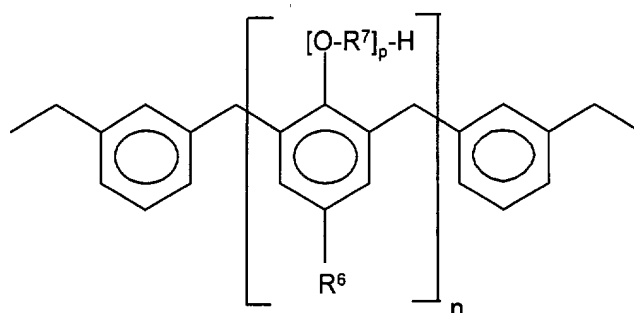
[0026] Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan, Benzinfraktionen, Kerosin oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol-, ® Isopar- und ® Shellsol D-Typen eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 1 - 80%, speziell 10 - 70%, insbesondere 25 - 60 % Lösemittel. Die Additive, die auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise -40 °C und darunter problemlos eingesetzt werden können, verbessern die Schmierfähigkeit der additvierten Öle sowie deren Korrosionsschutzeigenschaften.

[0027] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte 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.

[0028] So haben sich Mischungen der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte 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 Umsetzungsprodukte in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralödestillaten 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 Umsetzungsprodukte mit den vorstehend beschriebenen EthylenNinylacetat-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.

[0029] Zur Verwendung als Fließverbesserer und/oder Lubricity-Additiv können die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte ferner zusammen 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 α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkylspirobis-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 Polyoxyalkylenther niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Aldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

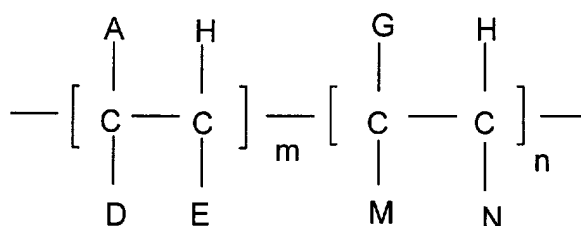
[0030] So können die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte zusammen mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel



worin R^6 für C_4 - C_{50} -Alkyl oder -Alkenyl, R^7 für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

[0031] Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte 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_6 - C_{24} - α -Olefin und einem N- C_6 - C_{22} -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0032] Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R' , $COOR'$, $OCOR'$, R'' - $COOR'$ oder OR' ;
- D H, CH_3 , 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.

[0033] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte mit Paraffindispersgatoren, Harzen bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0034] Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte sind geeignet, die Schmiereigenschaften von tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Brennstoffölen mit nur geringen Dosieraten zu verbessern. Darüber hinaus verbessern sie gleichzeitig die Korrosionsschutzeigenschaften 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 Umsetzungsprodukte sind für die Verwendung in Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewon-

nen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Die Öle können auch Alkohole wie Methanol und/oder Ethanol enthalten oder aus diesen bestehen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte 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 Umsetzungsprodukte 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.

[0035] Die Umsetzungsprodukte 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.

[0036] Die verbesserte Kältestabilität und die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte als Lubricity-Additive wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0037] Folgende Additive wurden hergestellt:

Tabelle 1:

Additive (V=Vergleich)	
Additiv	
A	Ölsäure neutralisiert mit Di(2-ethylhexyl)amin
B	Tallölfettsäure neutralisiert mit Di(2-ethylhexyl)amin
C	Tallölfettsäure teilneutralisiert mit 0,33 mol Di(2-ethylhexyl)amin
D	Tallölfettsäure teilneutralisiert mit 0,1 mol Di(2-ethylhexyl)amin
E	Tallölfettsäure neutralisiert mit 2-Aminobutan
F	Tallölfettsäure neutralisiert mit 2-Ethylhexylamin
G	Tallölfettsäure neutralisiert mit Diamylamin
H	Tallölfettsäure neutralisiert mit Di (sek.-Butylamin)
I	Tallölfettsäure neutralisiert mit N,N-Dimethylbutylamin
K (V)	Ölsäure neutralisiert mit Tri-n-butylamin
L (V)	Ölsäure neutralisiert mit Oleylamin

Tabelle 2:

Eigenstockpunkte der Additive		
Beispiel	Additiv	Pour Point
1	A	<-40°C
2	B	<-40°C
3	C	<-40°C
4	D	-21°C
5	E	<-40°C
6	F	<-40°C
7	G	<-40°C
8	H	<-40°C

EP 1 209 217 A2

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Eigenstockpunkte der Additive		
Beispiel	Additiv	Pour Point
9	I	<-40°C
10 (Vergleich)	K	- 21°C
11 (Vergleich)	L	+ 21°C
12 (Vergleich)	Tallölfettsäure	- 12°C
13 (Vergleich)	Ölsäure	+6 °C

[0038] Die Bestimmung des Eigenstockpunkts (Pour Point) erfolgt gemäß ISO 3016 Lagerstabilität der Additive. Die Additive wurden über drei Tage bei -25°C gelagert und anschließend visuell beurteilt. Das Ausbleiben von Trübungen und Ausscheidungen zeigt die verbesserten Kälteeigenschaften der erfindungsgemäßen Additive.

Tabelle 3:

Lagerstabilität		
Beispiel	Additiv	Beurteilung nach Lagerung
14	A	Klare viskose Flüssigkeit
15	B	Klare viskose Flüssigkeit
16	C	Klare viskose Flüssigkeit
17	D	Klare viskose Flüssigkeit
18	E	Klare viskose Flüssigkeit
19	F	Klare viskose Flüssigkeit
20	G	Klare viskose Flüssigkeit
21	H	Klare viskose Flüssigkeit
22	I	Klare viskose Flüssigkeit
23 (Vergleich)	K	Kristallin, fest
24 (Vergleich)	L	wachsartig, fest
25 (Vergleich)	Tallölfettsäure	Kristallin, fest
26 (Vergleich)	Ölsäure	Kristallin, fest

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

[0039] 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.

[0040] Als Testöl wurde ein skandinavischer Winterdiesel mit folgender Charakteristik eingesetzt:

Tabelle 4:

Eigenschaften der Testöle		
	Testöl 1	Testöl 2
Siedebereich:	198 - 355°C	182 - 312°C
Dichte:	0,832 g/cm ³	0,819
Cloud Point:	-4°C	-29°C
Schwefelgehalt:	26 ppm	2,7 ppm

EP 1 209 217 A2

[0041] Die Bestimmung der Siedekennndaten erfolgt gemäß ASTM D-86 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 5:

Wear Scar in Testöl 1			
		100 ppm in Testöl 1	
Beispiel	Additiv	WS1.4	Friction
27	ohne	679 µm	0,40
28	100 ppm A	396 µm	0,20
29	100 ppm B	284 µm	0,16
30	100 ppm C	302 µm	0,16
31	100 ppm D	332 µm	0,18
32	100 ppm E	381 µm	0,18
33	100 ppm F	395 µm	0,20
34	100 ppm G	374 µm	0,17
35	100 ppm H	367 µm	0,19
36	100 ppm I	367 µm	0,19
37 (Vgl.)	100 ppm K	346 µm	0,18
38 (Vgl.)	100 ppm L	420 µm	0,20
39 (Vgl.)	100 ppm Tallölfettsäure	433 µm	0,21
40 (Vgl.)	100 ppm Ölsäure	443 µm	0,21

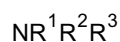
Tabelle 6:

Wear Scar in Testöl 2			
		150 ppm in Testöl 2	
Beispiel	Additiv	WS 1.4	Friction
41	ohne	564 µm	0,34
42	B	358 µm	0,17
43	D	342 µm	0,16
44 (Vgl.)	100 ppm Tallölfettsäure	394 µm	0,19
45 (Vgl.)	100 ppm Ölsäure	405 µm	0,21

Patentansprüche

1. Brennstofföle, enthaltend neben einem Mitteldestillat mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt Umsetzungsprodukte aus

- A) Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, und
- B) primären, sekundären oder tertiären Aminen der Formel



worin R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, R¹ oder Alkyl mit 1-12 C-Atomen stehen.

2. Brennstofföle nach Anspruch 1, worin Bestandteil A eine Mono- oder Dicarbonsäure mit 12 bis 22 C-Atomen ist.
3. Brennstofföle nach Anspruch 1 und/oder 2, worin Bestandteil A solche Carbonsäuren umfasst, die eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen.

4. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin R¹ für einen verzweigten C₄-C₁₂-Alkylrest steht.

5. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin R² und/oder R³ für verzweigte C₄-C₁₂-Alkylreste stehen.

6. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin R² und/oder R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl stehen.

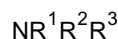
7. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Verzweigung des Alkylrests ein tertiäres C-Atom ist.

8. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Verzweigung des Alkylrests die Bindung zum Stickstoff enthält.

9. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin als Aminelsopropylamin, Isobutylamin, 2-Aminobutan, 3-Methyl-butylamin, 2-Amylamin, 3-Amylamin, tert.-Amylamin,, 2-Ethylhexylamin, Isononylamin, Di-sec.-butylamin, Di-2-Amylamin, Di-3-Amylamin, Di-tert.-Amylamin,, Di(2-ethylhexyl)amin, Di-isononylamin sowie Mischungen daraus verwendet werden.

10. Verwendung eines Umsetzungsprodukts aus

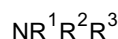
- A) Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, und
B) primären, sekundären oder tertiären Aminen der Formel



worin R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, R¹ oder Alkyl mit 1-12 C-Atomen stehen zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mitteldestillaten mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

11. Additive zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mitteldestillaten mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend Umsetzungsprodukte aus

- A) Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, und
B) primären, sekundären oder tertiären Aminen der Formel



worin R¹ für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, R¹ oder Alkyl mit 1-12 C-Atomen stehen.