



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 380 634 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.01.2004 Patentblatt 2004/03

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

(21) Anmeldenummer: **03013093.4**

(22) Anmeldetag: **11.06.2003**

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

(30) Priorität: **14.11.2002 DE 10252973**
09.07.2002 DE 10230771

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

(72) Erfinder: **Krull, Matthias, Dr.**
55296 Harxheim (DE)

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

(54) **Oxidationsstabilisierte Schmieradditive für hochentschwefelte Brennstofföle**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,035 Gew.-%, enthaltend

A) mindestens einen Partialester aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und ungesättigten sowie gegebenenfalls gesättigten Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, wobei mindestens 60% der Fettsäurereste mindestens eine Doppelbindung enthalten, und

B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, erhält-

lich durch die Kondensation von

- (i) mindestens einem Alkylphenol mit mindestens einem C₆-C₂₄-Alkyl oder C₆-C₂₄-Alkenylrest und
- (ii) mindestens einem Aldehyd oder Keton,

wobei der Kondensationsgrad zwischen 2 und 50 Alkylphenoleinheiten beträgt.

EP 1 380 634 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Additive aus Estern zwischen Polyolen und Fettsäuregemischen und Alkylphenolharzen mit verbesserter Oxidationsstabilität, sowie deren Verwendung zur Verbesserung der Schmierwirkung von hochentschwefelten 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 Europa seit November 1999 einen maximalen Schwefelgehalt von 350 ppm vor. Weitere Absenkungen des Schwefelgehalts sind in Vorbereitung. 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.

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

[0004] EP-A-0 680 506 offenbart, dass Ester von Fettsäuren hochentschwefelten Brennstoffölen eine verbesserte Schmierwirkung verleihen. Es werden insbesondere Glycerinmonooleat und Diisodecyladipat genannt.

[0005] EP-A-0 739 970 offenbart die Eignung von Glycerinesterngemischen zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von schwefelarmen Brennstoffölen. Es werden Zusammensetzungen verschiedener Veresterungsgrade des Polyols und verschiedener Sättigungsgrade der Fettsäuren offenbart.

[0006] EP-A-0 839 174 offenbart in ihrer Schmierwirkung verbesserte Brennstofföle, die schwefelarm sind und eine Mischung von Polyolestern mit ungesättigten Fettsäuren umfassen.

[0007] DE 19614722 offenbart Mischungen von Partialestern hoch ungesättigter Fettsäuren mit verschiedenen Polyolen mit verbesserter Kältestabilität. Diese können unter anderem auch schwefelarmen Dieselölen als Schmieradditive zugesetzt werden.

[0008] EP 0743972 offenbart Brennstofföle mit verbesserter Lubricity, die einen Schmierfähigkeitsverbesserer und eine Stickstoffverbindung umfassen.

[0009] EP 0935645 offenbart die Verwendung von C₁-C₃₀-Alkylphenolharzen als Lubricity-Additive für schwefelarmen Diesel. In den Beispielen belegt sind C₁₈- und C₂₄-Alkylphenolharze.

[0010] WO-99/61562 offenbart Mischungen aus Alkylphenolharzen, stickstoffhaltigen Verbindungen und Ethylen-Copolymeren als Kälte- und Lubricity-Additive für schwefelarmen Diesel.

[0011] WO 01/19941 offenbart Partialester mehrwertiger Alkohole mit ungesättigten Fettsäuren (Pentaerythritol verestert mit Tallölfettsäure) als Lubricity-Additive mit verbesserter Kältestabilität.

[0012] Die auf ungesättigten Fettsäuren und deren Derivaten basierenden Lubricity-Additive können bei längerer Lagerung des Additivs wie auch der additivierten Öle insbesondere unter erhöhter Temperatur zu nur noch bedingt öllöslichen Produkten verharzen. Dies kann zur Bildung von viskosen Ausscheidungen und Ablagerungen im Lagerbehälter des Additivs, im Brennstofföl wie auch im Motor führen. So stehen z. B. die Verbrennungs- und Kondensationsprodukte des Glycerins im Verdacht, für Koksrückstände und Ablagerungen an den Einspritzdüsen hochaufgeladener Dieselmotoren verantwortlich zu sein.

[0013] Die Wirksamkeit der derzeit eingesetzten Lubricity-Additive ist oftmals unbefriedigend, so daß entweder sehr hohe Dosieraten oder Synergisten eingesetzt werden müssen.

[0014] Die auf kommerziellen Fettsäuremischungen basierenden Fettsäureester des Standes der Technik zeigen zudem in den mit ihnen additivierten Brennstoffölen eine ausgeprägte Emulgierneigung. Das bedeutet, dass bei Kontakt eines solchen Brennstofföls mit Wasser eine Emulgierung des Wassers im Brennstofföl stattfindet. Diese insbesondere an der Phasengrenze Öl/Wasser anzutreffenden Emulsionen lassen sich nicht oder nur unter großem Aufwand trennen. Da diese Emulsionen als solche nicht als Brennstofföle eingesetzt werden können, mindern sie den Wert der Produkte. Besonders stark tritt dieses Problem dann hervor, wenn auf natürlichen Fettsäuregemischen basierende Ester verwendet werden.

[0015] Aufgabe vorliegender Erfindung war daher, schmierverbessernde Zusätze für entschwefelte Brennstofföle zu

finden, die eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Oxidationsstabilität und gleichzeitig eine verbesserte Wirksamkeit als Lubricity-Additiv aufweisen.

[0016] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Kombinationen von Partialestern aus ungesättigten Fettsäuren und Polyolen mit Alkylphenol-Aldehydharzen eine deutlich verbesserte Oxidationsstabilität aufweisen und bei ausgewählten Kombinationen aus Hydroxylzahl und Jodzahl eine besonders geringe Emulgierfähigkeit aufweisen. Des weiteren zeigen sie in schwefelarmen Brennstoffölen eine den Einzelbestandteilen überlegene Schmierwirkung.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Additiv zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,035 Gew.-%, enthaltend

A) mindestens einen Partialester aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und ungesättigten sowie gegebenenfalls gesättigten Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, wobei mindestens 60% der Fettsäurereste mindestens eine Doppelbindung enthalten, und

B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, erhältlich durch die Kondensation von

- (i) mindestens einem Alkylphenol mit mindestens einem C₆-C₂₄-Alkyl oder C₆-C₂₄-Alkenylrest und
- (ii) mindestens einem Aldehyd oder Keton,

wobei der Kondensationsgrad zwischen 2 und 50 Alkylphenoleinheiten beträgt.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, die die erfindungsgemäßen Additive enthalten.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit höchstens 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,035 Gew.-%, indem man den Brennstoffölen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

[0021] Bevorzugte Fettsäuren, die Bestandteil der Ester A) sind, sind solche mit 10 bis 26 C-Atomen, insbesondere 12 bis 22 C-Atomen. Die Alkylreste bzw. Alkenylreste 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. Die Fettsäuren enthalten vorzugsweise mindestens eine Doppelbindung. Sie können mehrere Doppelbindungen, beispielsweise 2 oder 3 Doppelbindungen, enthalten und natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Bei mehrfach ungesättigten Carbonsäuren können deren Doppelbindungen isoliert oder auch konjugiert sein. Bevorzugt sind Mischungen aus zwei oder mehr ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen. In besonders bevorzugten Fettsäuremischungen enthalten mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, speziell mindestens 90 Gew.-% der Fettsäuren eine oder mehrere Doppelbindungen. Die Jodzahlen der den erfindungsgemäßen Estern zugrunde liegenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische liegen bevorzugt oberhalb 100 g J/100 g, besonders bevorzugt zwischen 105 und 190 g J/100 g, insbesondere zwischen 110 und 180 g J/100 g und speziell zwischen 120 und 180 g J/100 g Fettsäure bzw. Fettsäuregemisch.

[0022] Geeignete ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Öl-, Eruca-, Palmitolein-, Myristolein-, Linol-, Linolen-, Elaeosterin-, Arachidon- und/oder Ricinolsäure. Bevorzugt werden erfindungsgemäß aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen bzw. -fraktionen, wie z.B. Erdnussöl-, Fisch-, Leinöl-, Palmöl-, Rapsöl-, Ricinen-, Ricinusöl-, Rüböl-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl-, Färberdistel- und Tallölfettsäure eingesetzt, die entsprechende Jodzahlen aufweisen.

[0023] Als Fettsäuren ebenfalls geeignet sind 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, Polyisobutylen) und gesättigt oder ungesättigt sein. Die Dicarbonsäuren können als solche oder in Mischungen mit Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wobei in Mischungen Anteile der Dicarbonsäuren von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% bevorzugt sind.

[0024] Daneben können die Fettsäuremischungen untergeordnete Mengen, d.h. bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10%, insbesondere weniger als 5 % und speziell weniger als 2 % gesättigter Fettsäuren wie beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure enthalten.

[0025] Die Fettsäuren können weiterhin 1-40, speziell 1-25 Gew.-%, insbesondere 1-5 Gew.-% Harzsäuren enthalten.

[0026] Geeignete Alkohole enthalten vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 3 bis 4 Kohlenstoffatome, und 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4 Hydroxylgruppen, jedoch maximal eine Hydroxylgruppe pro Kohlenstoffatom. Besonders geeignete Alkohole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und

Pentaerythritol sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten, wie beispielsweise Polyglycerin.

[0027] Die Partialester sind aus Alkoholen und Fettsäuren in bekannter Weise durch Veresterung herstellbar. Alternativ ist auch die partielle Verseifung natürlich vorkommender Fette und Öle möglich. Erfindungsgemäße Ester sind solche, die aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und einer Fettsäure oder einem Gemisch von Fettsäuren herstellbar sind. Hierbei sind sowohl Mischungen beispielsweise aus Mono-, Di- und/oder Triestern, oder ggf. höheren Estern, eines Alkohols mit verschiedenen Fettsäuren, aus Mono-, Di- und/oder Triestern, oder ggf. höheren Estern, verschiedener Alkohole mit verschiedenen Fettsäuren, als auch aus Mischungen von Mono-, Di- und/oder Triestern, oder ggf. höheren Estern, eines oder mehrerer Alkohole mit verschiedenen Fettsäuren umfasst. Bevorzugt sind solche Ester, die aus einem Fettsäuregemisch herstellbar sind.

[0028] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Ester Jodzahlen von mehr als 50 g I/100 g Ester auf, besonders bevorzugt liegen sie zwischen 90 und 200 g I/100 g Ester, insbesondere zwischen 100 und 180 g I/100 g Ester und speziell zwischen 110 und 150 g I/100 g Ester. Die Jodzahlen ergeben sich aus der Jodzahl des zugrundeliegenden Fettsäuregemischs und dem zur Veresterung verwendeten Alkohol in stöchiometrischer Weise.

[0029] Bevorzugt sind ebenfalls Partialester, deren OH-Zahlen zwischen 10 und 200 mg KOH/g Ester liegen, besonders bevorzugt zwischen 100 und 200, insbesondere zwischen 110 und 195, speziell zwischen 130 und 190 mg KOH/g Ester. In der Regel handelt es sich dabei um Mischungen verschiedener Ester, z. B. um Mischungen aus Mono-Di- und Triglyceriden, Mischungen, wie sie bei der Veresterung von Polyolen entstehen.

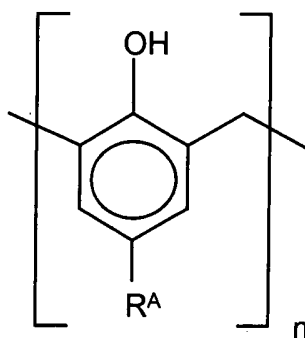
[0030] Die Partialester mit OH-Zahlen zwischen 110 und 200 mg KOH/g Ester zeichnen sich insbesondere in Kombination mit den Alkylphenolharzen B) durch eine sehr geringe Emulgiereigenschaft aus. Vermutlich bewirkt dabei der durch die OH-Zahl begrenzte HLB-Bereich der Additive eine reduzierte Affinität der amphiphilen Wirkstoffe zu Wasser; gleichzeitig wird die Ausbildung oberflächenaktiver und micellarer Strukturen durch die mittels Jodzahl charakterisierte Anzahl an Doppelbindungen in den Alkylresten gestört.

[0031] Die im erfindungsgemäßen Additiv enthaltenen Alkylphenol-Aldehyd-Harze (B) sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben. Die Alkyl- oder Alkenylreste des Alkylphenols besitzen 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9-18 Kohlenstoffatome. Sie können linear oder bevorzugt verzweigt sein, wobei die Verzweigung sekundäre wie auch tertiäre Strukturen enthalten kann. Bevorzugt handelt es sich um n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl sowie Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl und Polyisobutenyl bis C₂₄. Der Präfix iso bedeutet hier, daß die Alkylkette eine oder mehrere sekundäre Verzweigungen enthält. Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 20 mol-% Phenoleinheiten und/oder Alkylphenole mit kurzen Alkylketten wie z. B. Butylphenol enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden.

[0032] Der Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz besitzt 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome und kann weitere funktionelle Gruppen tragen. Bevorzugt ist er ein aliphatischer Aldehyd, besonders bevorzugt ist er Formaldehyd.

[0033] Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt vorzugsweise 350 - 10.000, insbesondere 400 - 5000 g/mol. Bevorzugt entspricht dies einem Kondensationsgrad n von 3 bis 40, insbesondere von 4 bis 20. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^A für C₆-C₂₄-Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 50 steht.

[0035] Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

[0036] Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

[0037] Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein Alkylphenol mit 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und mindestens ein Aldehyd miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

[0038] Geeignete Alkylphenole sind insbesondere n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol, Tetradecylphenol, Hexadecylphenol, Octadecylphenol, Eicosylphenol, Tripropenylphenol, Tetrapropenylphenol und Poly(isobutenyl)phenol bis C₂₄.

[0039] Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Die Alkylphenole können einen oder mehrere Alkylreste tragen. Vorzugsweise sind sie zu höchstens 5 mol-%, insbesondere zu höchstens 20 mol-% und speziell höchstens 40 mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert. Bevorzugt tragen höchstens 40 mol-%, insbesondere höchstens 20 mol-% der eingesetzten Alkylphenole in ortho-Position einen Alkylrest. Speziell sind die Alkylphenole in ortho-Position zur Hydroxylgruppe nicht mit tertiären Alkylgruppen substituiert.

[0040] Der Aldehyd kann ein Mono- oder Dialdehyd sein und weitere funktionelle Gruppen wie -COOH tragen. Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Glutardialdehyd und Glyoxalsäure, bevorzugt ist Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20 - 40 gew.-%igen wässrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

[0041] Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamidosen oder Halogenessigsäuren. Die Kondensation wird bevorzugt lösemittelfrei bei 90 bis 200°C, bevorzugt bei 100 bis 160°C durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höheren Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100 - 160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie ® Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol, ® ISOPAR- und ® Shellsol D-Typen.

[0042] Die Gewichtsanteile der Bestandteile A) und B) in den erfindungsgemäßen Additiven können je nach Anwendungsfall in weiten Grenzen variieren. Sie liegen vorzugsweise zwischen 10 und 99,999 Gew.-% A) zu 90 bis 0,001 Gew.-% B), insbesondere zwischen 20 und 99,995 Gew.-% A) zu 80 bis 0,005 Gew.-% B). Dabei werden zur Stabilisierung der Fettsäuren bevorzugt kleinere Anteile der Komponenten B von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 5 Gew.-% B) eingesetzt, wogegen zur Optimierung der Schmierfähigkeit größere Anteile B von beispielsweise 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 25 bis 75 Gew.-% eingesetzt werden.

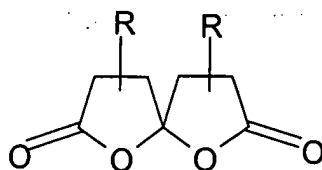
[0043] Überraschenderweise wurde ebenfalls gefunden, dass eine weitere Steigerung der Wirksamkeit als Lubricity-Additiv erzielt wird, wenn die erfindungsgemäßen Mischungen zusammen mit stickstoffhaltigen Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren sind Additive, die bei Abkühlung des Öls die Größe der ausfallenden Paraffinkristalle reduzieren und darüber hinaus bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben.

[0044] Bei den stickstoffhaltigen Paraffindispersatoren handelt es sich vorzugsweise um niedermolekulare oder polymere, öllösliche Stickstoffverbindungen, z.B. Aminsalze, Imide und/oder Amide, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und/oder Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocofettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobisactonen mit Aminen und Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole mit Aminen und/oder Alkoholen. Im folgenden werden einige geeignete Paraffindispersatoren aufgeführt.

[0045] Die nachfolgend genannten Paraffindispersgatoren werden zum Teil durch Reaktion von Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten, mit einem Amin hergestellt. Bei diesem Amin handelt es sich um eine Verbindung der Formel $NR^6R^7R^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(A-O)_x-E$ oder $-(CH_2)_n-NYZ$ bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C_1 - C_{30} -Alkyl oder $-(A-O)_x$ bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:

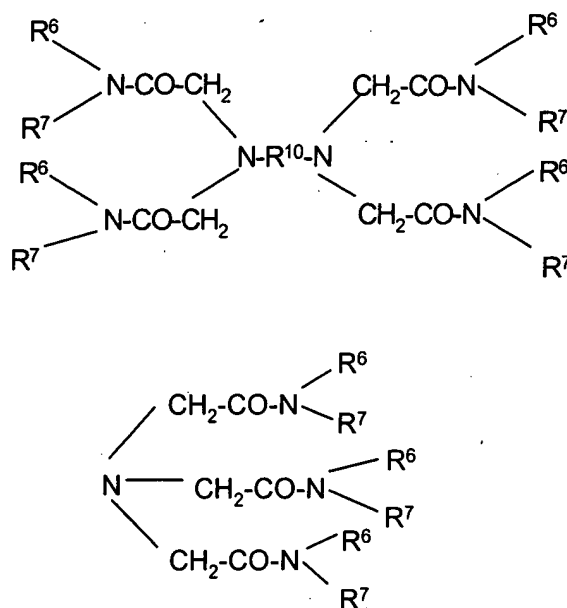


1. Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobislactonen der Formel



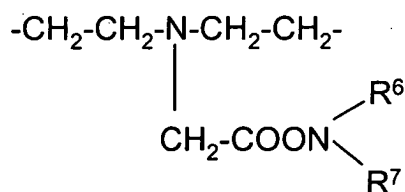
wobei R jeweils C_8 - C_{200} -Alkenyl bedeutet, mit Aminen der Formel $NR^6R^7R^8$. Geeignete Umsetzungsprodukte sind in EP-A-0 413 279 aufgeführt. Je nach Reaktionsbedingung erhält man bei der Umsetzung von Verbindungen der Formel mit den Aminen Amide oder Amid-Ammoniumsalze.

2. Amide bzw. Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren mit sekundären Aminen der Formeln

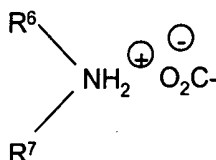


in denen

R^{10} einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel



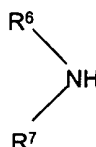
in der R^6 und R^7 insbesondere Alkylreste mit 10 bis 30, bevorzugt 14 bis 24 C-Atomen bedeuten, wobei die Amidstrukturen auch zum Teil oder vollständig in Form der Ammoniumsalzstruktur der Formel



vorliegen können.

Die Amide bzw. Amid-Ammoniumsalze bzw. Ammoniumsalze z.B. der Nitilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure werden durch Umsetzung der Säuren mit 0,5 bis 1,5 Mol Amin, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Amin pro Carboxylgruppe erhalten. Die Umsetzungstemperaturen betragen etwa 80 bis 200°C, wobei zur Herstellung der Amide eine kontinuierliche Entfernung des entstandenen Reaktionswassers erfolgt. Die Umsetzung muss jedoch nicht vollständig zum Amid geführt werden, vielmehr können 0 bis 100 Mol-% des eingesetztenamins in Form des Ammoniumsalzes vorliegen. Unter analogen Bedingungen können auch die unter B1) genannten Verbindungen hergestellt werden.

Als Amine der Formel



kommen insbesondere Dialkylamine in Betracht, in denen R^6 , R^7 einen geradkettigen Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 14 bis 24 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Im einzelnen seien Dioleylamin, Dipalmitamin, Dikokosfettamin und Dibehenylamin und vorzugsweise Ditalgfettamin genannt.

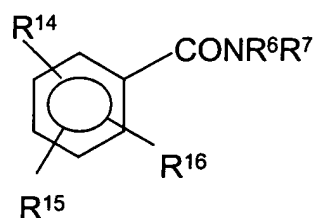
3. Quartäre Ammoniumsalze der Formel



wobei R^6 , R^7 , R^8 die oben gegebene Bedeutung haben und R^{11} für $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkenyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkenyl, Benzyl oder einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{-R}^{12}$ steht, wobei R^{12} Wasserstoff oder ein Fettsäurerest der Formel $\text{C}(\text{O})\text{-R}^{13}$ ist, mit $\text{R}^{13} = \text{C}_6\text{-C}_{40}$ -Alkenyl, n eine Zahl von 1 bis 30 und X für Halogen, bevorzugt Chlor, oder ein Methosulfat steht.

Beispielhaft für derartige quartäre Ammoniumsalze seien genannt: Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid, Distearyl-dimethylammoniumchlorid, Quaternisierungsprodukte von Estern des Di- und Triethanolamins mit langkettigen Fettsäuren (Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Ölsäure und Fettsäuremischungen, wie Cocosfettsäure, Talgfettsäure, hydrierte Talgfettsäure, Tallölfettsäure), wie N-Methyltriethanolammonium-distearylester-chlorid, N-Methyltriethanolammoniumdistearylester-methosulfat, N,N-Dimethyldiethanolammoniumdistearylesterchlorid, N-Methyltriethanolammoniumdioleylester-chlorid, N-Methyltriethanolammoniumtrilaurylestermethosulfat, N-Methyltriethanolammoniumtristearylestermethosulfat und deren Mischungen.

4. Verbindungen der Formel



in denen R^{14} für $CONR^{6R7}$ oder $CO_2 + H_2NR^{6R7}$ steht, R^{15} und R^{16} für H, $CONR^{17}_2$, CO_2R^{17} oder $OCOR^{17}$, $-OR^{17}$, $-R^{17}$ oder $-NCOR^{17}$ stehen, und R^{17} Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl ist und mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist.

Bevorzugte Carbonsäuren bzw. Säurederivate sind Phthalsäure(anhydrid), Trimellit, Pyromellitsäure(dianhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexan-dicarbonsäure(anhydrid), Maleinsäure(anhydrid), Alkenylbernsteinsäure(anhydrid). Die Formulierung (anhydrid) bedeutet, dass auch die Anhydride der genannten Säuren bevorzugte Säurederivate sind. Wenn die Verbindungen obiger Formel Amide oder Aminsalze sind, sind sie vorzugsweise von einem sekundären Amin, das eine Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltende Gruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält, erhalten.

Es ist bevorzugt, dass R^{17} 10 bis 30, insbesondere 10 bis 22, z.B. 14 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise geradkettig oder an der 1- oder 2-Position verzweigt ist. Die anderen Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltenden Gruppen können kürzer sein, z.B. weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten, oder können, falls gewünscht, mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Alkylgruppen schließen Methyl, Ethyl, Propyl, Hexyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Eicosyl und Docosyl (Behenyl) ein.

Des weiteren sind Polymere geeignet, die mindestens eine Amid- oder Ammoniumgruppe direkt an das Gerüst des Polymers gebunden enthalten, wobei die Amid- oder Ammoniumgruppe mindestens eine Alkylgruppe von mindestens 8 C-Atomen am Stickstoffatom trägt. Derartige Polymere können auf verschiedene Arten hergestellt werden. Eine Art ist, ein Polymer zu verwenden, das mehrere Carbonsäure oder -Anhydridgruppen enthält, und dieses Polymer mit einem Amin der Formel NHR^{6R7} umzusetzen, um das gewünschte Polymer zu erhalten.

Als Polymere sind dazu allgemein Copolymere aus ungesättigten Estern wie C_1 - C_{40} -Alkyl(meth)acrylaten, Fumarsäuredi(C_1 - C_{40} -alkylestern), C_1 - C_{40} -Alkylvinylethern, C_1 - C_{40} -Alkylvinylestern oder C_2 - C_{40} -Olefinen (linear, verzweigt, aromatisch) mit ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren reaktiven Derivaten, wie z.B. Carbonsäureanhydriden (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid) geeignet.

Carbonsäuren werden vorzugsweise mit 0,1 bis 1,5 mol, insbesondere 0,5 bis 1,2 mol Amin pro Säuregruppe, Carbonsäureanhydride vorzugsweise mit 0,1 bis 2,5, insbesondere 0,5 bis 2,2 mol Amin pro Säureanhydridgruppe umgesetzt, wobei je nach Reaktionsbedingungen Amide, Ammoniumsalze, Amid-Ammoniumsalze oder Imide entstehen. So ergeben Copolymere, die ungesättigte Carbonsäureanhydride enthalten, bei der Umsetzung mit einem sekundären Amin auf Grund der Reaktion mit der Anhydridgruppe zur Hälfte Amid und zur Hälfte Aminsalze. Durch Erhitzen kann unter Bildung des Diamids Wasser abgespalten werden.

Besonders geeignete Beispiele amidgruppenhaltiger Polymere zur erfindungsgemäßen Verwendung sind:

5. Copolymere (a) eines Dialkylfumarats, -maleats, -citraconats oder -itaconats mit Maleinsäureanhydrid, oder (b) von Vinylestern, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinylstearat mit Maleinsäureanhydrid, oder (c) eines Dialkylfumarats, -maleats, -citraconats oder -itaconats mit Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat.

Besonders geeignete Beispiele für diese Polymere sind Copolymere von Didodecylfumarat, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid; Ditetradecylfumarat, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid; Di-hexadecylfumarat, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid; oder den entsprechenden Copolymeren, bei denen anstelle des Fumarats das Itaconat verwendet wird.

In den oben genannten Beispielen geeigneter Polymere wird das gewünschte Amid durch Umsetzung des Polymers, das Anhydridgruppen enthält, mit einem sekundären Amin der Formel HNR^{6R7} (gegebenenfalls außerdem mit einem Alkohol, wenn ein Esteramid gebildet wird) erhalten. Wenn Polymere, die eine Anhydridgruppe enthalten, umgesetzt werden, werden die resultierenden Aminogruppen Ammoniumsalze und Amide sein. Solche Polymere können verwendet werden, mit der Maßgabe, dass sie mindestens zwei Amidgruppen enthalten.

Es ist wesentlich, dass das Polymer, das mindestens zwei Amidgruppen enthält, mindestens eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält. Diese langkettige Gruppe, die eine geradkettige oder verzweigte

Alkylgruppe sein kann, kann über das Stickstoffatom der Amidgruppe gebunden vorliegen.

Die dafür geeigneten Amine können durch die Formel R^6R^7NH und die Polyamine durch $R^6NH[R^{19}NH]_xR^7$ wiedergegeben werden, wobei R^{19} eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine Alkylen- oder kohlenwasserstoffs substituierte Alkylengruppe, und x eine ganze Zahl, vorzugsweise zwischen 1 und 30 ist. Vorzugsweise enthalten einer der beiden oder beide Reste R^6 und R^7 mindestens 10 Kohlenstoffatome, beispielsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome, zum Beispiel Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl.

Beispiele geeigneter sekundärer Amine sind Dioctylamin und solche, die Alkylgruppen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthalten, beispielsweise Didecylamin, Didodecylamin, Dicocosamin (d.h. gemischte C_{12} - C_{14} -Amine), Dioctadecylamin, Hexadecyloctadecylamin, Di-(hydriertes Talg)-Amin (annähernd 4 Gew.-% n - C_{14} -Alkyl, 30 Gew.-% n - C_{10} -Alkyl, 60 Gew.-% n - C_{18} -Alkyl, der Rest ist ungesättigt).

Beispiele geeigneter Polyamine sind N-Octadecylpropandiamin, N,N'-Dioctadecylpropandiamin, N-Tetradecylbutandiamin und N,N'-Dihexadecylhexandiamin. N-Cocospropylendiamin (C_{12}/C_{14} -Alkylpropylen-diamin), N-Talgpropylendiamin (C_{16}/C_{18} -Alkylpropylendiamin).

Die amidhaltigen Polymere haben üblicherweise ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1000 bis 500 000, zum Beispiel 10 000 bis 100 000.

6. Copolymere des Styrols, seiner Derivate oder aliphatischer Olefine mit 2 bis 40 C-Atomen, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden, die mit Aminen der Formel HNR^6R^7 umgesetzt sind. Die Umsetzung kann vor oder nach der Polymerisation vorgenommen werden.

Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Copolymere von z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid ab. Sie können sowohl in Form ihrer Homopolymere als auch der Copolymeren eingesetzt werden. Als Comonomere sind geeignet: Styrol und Alkylstyrole, geradkettige und verzweigte Olefine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, sowie deren Mischungen untereinander. Beispielsweise seien genannt: Styrol, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i -Propylstyrol, $tert$ -Butylstyrol, Ethylen, Propylen, n -Butylen, Diisobutylen, Decen, Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Octadecen. Bevorzugt sind Styrol und Isobuten, besonders bevorzugt ist Styrol.

Als Polymere seien beispielsweise im einzelnen genannt: Polymaleinsäure, ein equimolares, alternierend aufgebautes Styrol/Maleinsäure-Copolymer, statistisch aufgebaute Styrol/Maleinsäure-Copolymere im Verhältnis 10:90 und ein alternierendes Copolymer aus Maleinsäure und i -Buten. Die molaren Massen der Polymeren betragen im allgemeinen 500 g/mol bis 20 000 g/mol, bevorzugt 700 bis 2000 g/mol.

Die Umsetzung der Polymeren oder Copolymeren mit den Aminen erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 200°C im Verlauf von 0,3 bis 30 Stunden. Das Amin wird dabei in Mengen von ungefähr einem Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid, d.i. ca. 0,9 bis 1,1 Mol/Mol, angewandt. Die Verwendung größerer oder geringerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil. Werden größere Mengen als ein Mol angewandt, erhält man zum Teil Ammoniumsalze, da die Bildung einer zweiten Amidgruppierung höhere Temperaturen, längere Verweilzeiten und Wasserauskreis erfordert. Werden geringere Mengen als ein Mol angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt und man erhält eine dementsprechend verringerte Wirkung.

Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen in Form des Dicarbonsäureanhydrids mit Aminen zu den entsprechenden Amiden kann es manchmal von Vorteil sein, die Monoamide der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist das jedoch technisch viel aufwendiger, da sich die Amine an die Doppelbindung der monomeren Mono- und Dicarbonsäure anlagern können und dann keine Copolymerisation mehr möglich ist.

7. Copolymere, bestehend aus 10 bis 95 Mol-% eines oder mehrerer Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate mit C_1 - C_{26} -Alkylketten und aus 5 bis 90 Mol-% einer oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wobei das Copolymere weitgehend mit einem oder mehreren primären oder sekundären Aminen zum Monoamid oder Amid/Ammoniumsalz der Dicarbonsäure umgesetzt ist.

Die Copolymeren bestehen zu 10 bis 95 Mol-%, bevorzugt zu 40 bis 95 Mol-% und besonders bevorzugt zu 60 bis 90 Mol-% aus Alkyl(meth)acrylaten und zu 5 bis 90 Mol-%, bevorzugt zu 5 bis 60 Mol-% und besonders bevorzugt zu 10 bis 40 Mol-% aus den olefinisch ungesättigten Dicarbonsäurederivaten. Die Alkylgruppen der Alkyl(meth)acrylate enthalten aus 1 bis 26, bevorzugt 4 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatome. Sie sind bevorzugt geradkettig und unverzweigt. Es können jedoch auch bis zu 20 Gew.-% cyclische und/oder verzweigte Anteile enthalten sein.

Beispiele für besonders bevorzugte Alkyl(meth)acrylate sind n -Octyl(meth)acrylat, n -Decyl(meth)acrylat, n -Dodecyl(meth)acrylat, n -Tetradecyl(meth)acrylat, n -Hexadecyl(meth)acrylat und n -Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen davon.

Beispiele ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure und Itaconsäure bzw. deren Anhydride sowie Fumarsäure. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

Als Amine kommen Verbindungen der Formel HNR^6R^7 in Betracht.

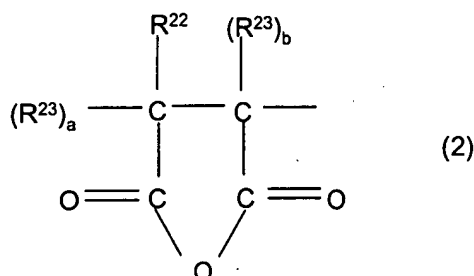
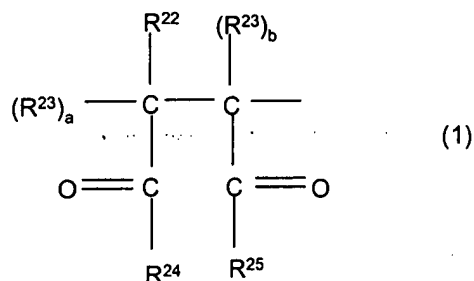
In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäuren in Form der Anhydride, soweit verfügbar, bei der Copolymerisation einzusetzen, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, da die Anhydride in der Regel besser mit den (Meth)acrylaten copolymerisieren. Die Anhydridgruppen der Copolymeren können dann direkt mit den Aminen umgesetzt werden.

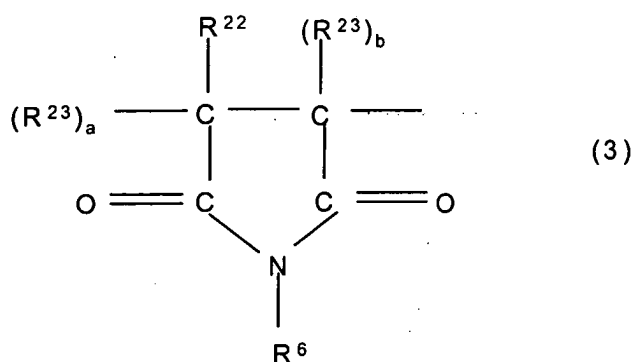
Die Umsetzung der Polymeren mit den Aminen erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 200°C im Verlauf von 0,3 bis 30 Stunden. Das Amin wird dabei in Mengen von ungefähr einem bis zwei Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid, d.i. ca. 0,9 bis 2,1 Mol/Mol angewandt. Die Verwendung größerer oder geringerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil. Werden größere Mengen als zwei Mol angewandt, liegt freies Amin vor. Werden geringere Mengen als ein Mol angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt und man erhält eine dementsprechend verringerte Wirkung.

In einigen Fällen kann es von Vorteil sein, wenn die Amid/Ammoniumsalzstruktur aus zwei unterschiedlichen Aminen aufgebaut wird. So kann beispielsweise ein Copolymer aus Laurylacrylat und Maleinsäureanhydrid zuerst mit einem sekundären Amin, wie hydriertem Ditalgfettamin zum Amid umgesetzt werden, wonach die aus dem Anhydrid stammende freie Carboxylgruppe mit einem anderen Amin, z.B. 2-Ethylhexylamin zum Ammoniumsalz neutralisiert wird. Genauso ist die umgekehrte Vorgehensweise denkbar: Zuerst wird mit Ethylhexylamin zum Monoamid, dann mit Ditalgfettamin zum Ammoniumsalz umgesetzt. Vorzugsweise wird dabei mindestens ein Amin verwendet, welches mindestens eine geradkettige, unverzweigte Alkylgruppe mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen besitzt. Es ist dabei nicht erheblich, ob dieses Amin am Aufbau der Amidstruktur oder als Ammoniumsalz der Dicarbonsäure vorliegt.

Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen bzw. des Dicarbonsäureanhydrids mit Aminen zu den entsprechenden Amiden oder Amid/Ammoniumsalzen, kann es manchmal von Vorteil sein, die Monoamide bzw. Amid/Ammoniumsalze der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist das jedoch technisch viel aufwendiger, da sich die Amine an die Doppelbindung der monomeren Dicarbonsäure anlagern können und dann keine Copolymerisation mehr möglich ist.

8. Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formeln 1 und/oder 3, sowie gegebenenfalls 2 enthalten, wobei die Struktureinheiten 2 von nicht umgesetzten Anhydridresten stammen,





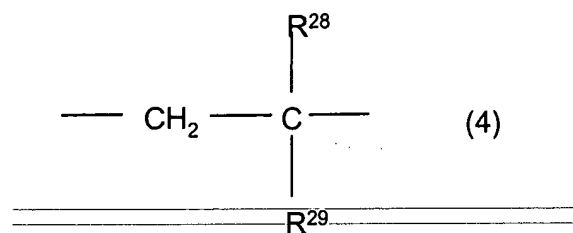
wobei

R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

a, b gleich Null oder Eins und $a + b$ gleich Eins,

R^{24} und R^{25} gleich oder verschieden sind und für die Gruppen $-\text{NHR}^6$, $\text{N}(\text{R}^6)_2$ und/oder $-\text{OR}^{27}$ stehen, und R^{27} für ein Kation der Formel $\text{H}_2\text{N}(\text{R}^6)_2$ oder

H_3NR^6 steht, 19 - 80 Mol-%, bevorzugt 39-60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 4

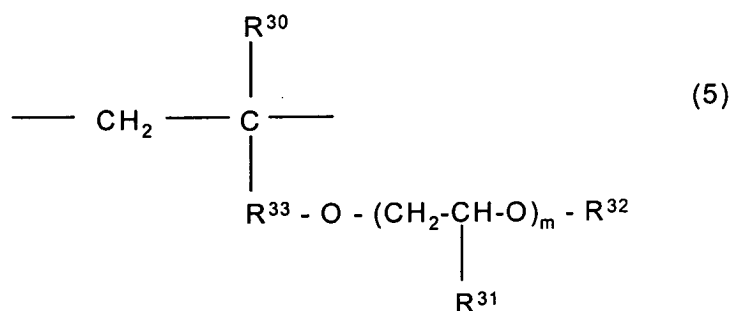


worin

R^{28} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und

R^{29} C_6 - C_{60} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl bedeuten und

1 - 30 Mol-%, bevorzugt 1 - 20 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 5



worin

R^{30} Wasserstoff oder Methyl,

R^{31} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^{33} C_1 - C_4 -Alkylen,

m eine Zahl von 1 bis 100,

R^{32} C_1 - C_{24} -Alkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, C_6 - C_{18} -Aryl oder $-C(O)-R^{34}$, wobei

R^{34} C_1 - C_{40} -Alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl, enthalten.

Die vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste können gegebenenfalls substituiert sein. Geeignete Substituenten der Alkyl- und Arylreste sind beispielsweise (C_1-C_6) -Alkyl, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und (C_1-C_6) -Alkoxy.

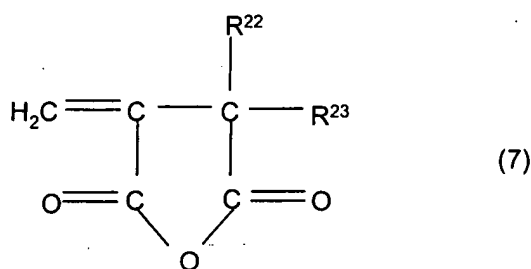
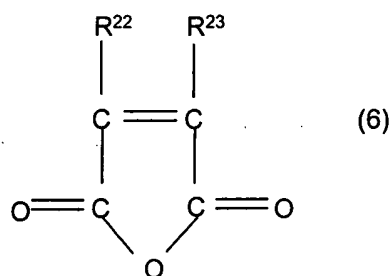
Alkyl steht hier für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest. Im einzelnen seien genannt: n-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Dodeceny, Tetrapropenyl, Tetradecenyl, Pentapropenyl, Hexadecenyl, Octadecenyl und Eicosanyl oder Mischungen, wie Cocosalkyl, Talgfettalkyl und Behenyl.

Cycloalkyl steht hier für einen cyclischen aliphatischen Rest mit 5 - 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Aryl steht hier für einen gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

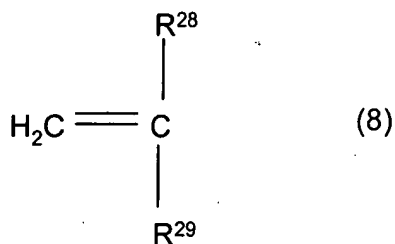
Die Terpolymere bestehen aus den bivalenten Struktureinheiten der Formeln 1 und 3 sowie 4 und 5 und ggf. 2. Sie enthalten lediglich noch in an sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung, Inhibierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen.

Im einzelnen leiten sich Struktureinheiten der Formeln 1 bis 3 von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der Formeln 6 und 7



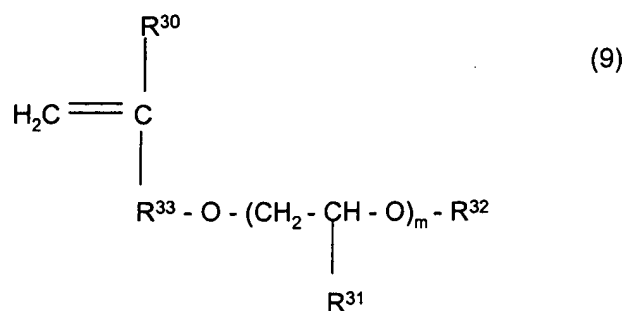
wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, ab.

Die Struktureinheiten der Formel 4 leiten sich von den α,β -ungesättigten Verbindungen der Formel 8 ab.



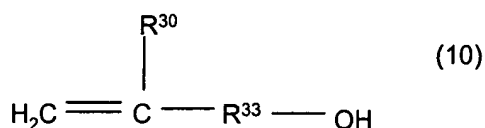
Beispielhaft seien die folgenden α,β -ungesättigten Olefine genannt: Styrol, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Diisobutylen und α -Olefine, wie Decen, Dodecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Octadecen, C_{20} - α -Olefin, C_{24} - α -Olefin, C_{30} - α -Olefin, Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl sowie deren Mischungen. Bevorzugt sind α -Olefine mit 10 bis 24 C-Atomen und Styrol, besonders bevorzugt sind α -Olefine mit 12 bis 20 C-Atomen.

Die Struktureinheiten der Formel 5 leiten sich von Polyoxyalkylenethern niederer, ungesättigter Alkohole der Formel 9 ab.



Bei den Monomeren der Formel 9 handelt es sich um Veretherungsprodukte ($\text{R}^{32} = -\text{C}(\text{O})\text{R}^{34}$) oder Veresterungsprodukte ($\text{R}^{32} = -\text{C}(\text{O})\text{R}^{34}$) von Polyoxyalkylenethern ($\text{R}^{32} = \text{H}$).

Die Polyoxyalkylenether ($\text{R}^{32} = \text{H}$) lassen sich nach bekannten Verfahren z.B. durch Anlagerung von α -Olefinoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an polymerisierbare niedere, ungesättigte Alkohole der Formel 10



und anschließende Veresterung oder Veretherung herstellen. Solche polymerisierbaren niederen ungesättigten Alkohole sind z.B. Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, wie 3-Buten-1-ol und 1-Buten-3-ol oder Methylbutenole, wie 2-Methyl-3-buten-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol und 3-Methyl-3-buten-1-ol. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Allylalkohol.

Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt:

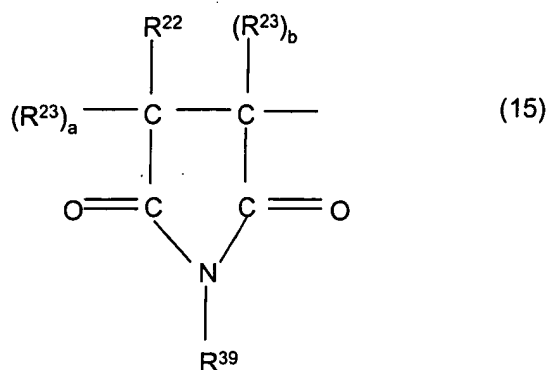
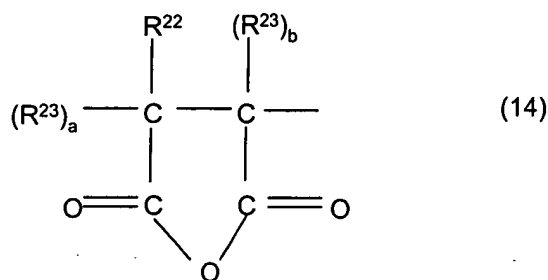
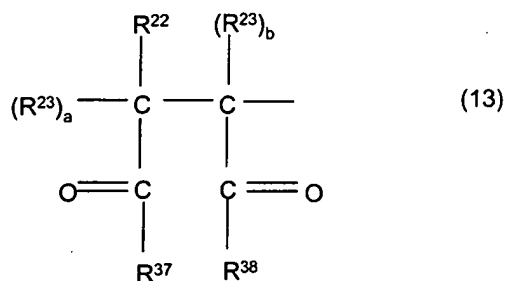
n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylaminopropylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin sowie deren Mischungen.

Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete sekundäre Amine seien beispielsweise genannt: Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

Die Terpolymere besitzen K-Werte (gemessen nach Ubbelohde in 5 gew.-%iger Lösung in Toluol bei 25°C)

von 8 bis 100, bevorzugt 8 bis 50, entsprechend mittleren Molekulargewichten (M_w) zwischen ca. 500 und 100.000. Geeignete Beispiele sind in EP 606 055 aufgeführt.

9. Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen und/oder Polyetheraminen mit Polymeren enthaltend Dicarbonsäureanhydridgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formeln 13 und 15 und gegebenenfalls 14



wobei

R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

a, b gleich Null oder 1 und a + b gleich 1,

$\text{R}^{37} = -\text{OH}$, $-\text{O}-[\text{C}_1-\text{C}_{30}-\text{Alkyl}]$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $\text{O}^s\text{N}^t\text{R}^6\text{R}^7\text{H}_2$

$\text{R}^{38} = \text{R}^{37}$ oder NR^6R^{39}

$\text{R}^{39} = -(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$

mit

A = Ethylen- oder Propylengruppe

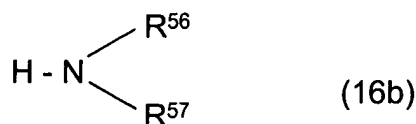
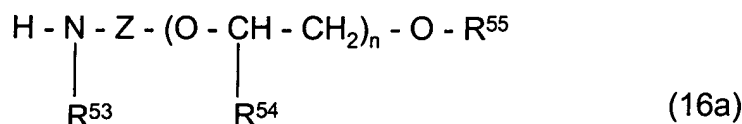
x = 1 bis 50

E = H, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl bedeuten, und 80 - 20 Mol-%, bevorzugt 60 - 40 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 4 enthalten.

Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Formeln 13, 14 und 15 von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der Formeln 6 und/oder 7 ab.

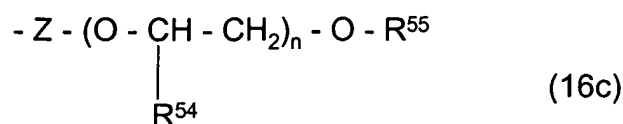
Die Struktureinheiten der Formel 4 leiten sich von den α,β -ungesättigten Olefinen der Formel 8 ab. Die vorgenannte Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste haben die gleichen Bedeutungen wie unter 8.

Die Reste R³⁷ und R³⁸ in Formel 13 bzw. R³⁹ in Formel 15 leiten sich von Polyetheraminen oder Alkanolaminen der Formeln 16 a) und b), Aminen der Formel NR⁶R⁷R⁸ sowie gegebenenfalls von Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ab.



Darin bedeuten

R⁵³ Wasserstoff, C₆-C₄₀-Alkyl oder



R⁵⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl

R⁵⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl oder C₆- bis C₃₀-Aryl

R⁵⁶, R⁵⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₂₂-Alkyl, C₂- bis C₂₂-Alkenyl oder Z - OH

Z C₂- bis C₄-Alkylen

n eine Zahl zwischen 1 und 1000.

Zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 6 und 7 werden vorzugsweise Gemische aus mindestens 50 Gew.-% Alkylaminen der Formel HNR⁶R⁷R⁸ und höchstens 50 Gew.-% Polyetheraminen, Alkanolaminen der Formeln 16 a) und b) verwendet.

Eine weitere Möglichkeit zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 6 und 7 besteht darin, dass anstelle der Polyetheramine ein Alkanolamin der Formeln 16a) oder 16b) eingesetzt und nachfolgend einer Oxalkylierung unterworfen wird.

Pro Mol Anhydrid werden 0,01 bis 2 Mol, bevorzugt 0,01 bis 1 Mol Alkanolamin eingesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 50 und 100°C (Amidbildung). Im Falle von primären Aminen erfolgt die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb 100°C (Imidbildung).

Die Oxalkylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 70 und 170°C unter Katalyse von Basen, wie NaOH oder NaOCH₃, durch Aufgasen von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO). Üblicherweise werden pro Mol Hydroxylgruppen 1 bis 500, bevorzugt 1 bis 100 Mol Alkylenoxid zugegeben.

Als geeignete Alkanolamine seien beispielsweise genannt:

Monoethanolamin, Diethanolamin, N-Methylethanolamin, 3-Aminopropanol, Isopropanol, Diglykolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und deren Mischungen.

Als primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt:

n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylaminopropylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin sowie deren Mischungen.

Als sekundäre Amine seien beispielsweise genannt:

Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

Als Alkohole seien beispielsweise genannt:

Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, sek., tert.-Butanol, Octanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Talgfettalkohol, Behenylalkohol und deren Mischungen. Geeignete Beispiele sind in EP-A-688 796 aufgeführt.

10. Co- und Terpolymere von N-C₆-C₂₄-Alkylmaleinimid mit C₁-C₃₀-Vinylestern, Vinylethern und/oder Olefinen mit 1 bis 30 C-Atomen, wie z.B. Styrol oder α -Olefinen. Diese sind zum einen durch Umsetzung eines Anhydridgruppen enthaltenden Polymers mit Aminen der Formel H₂NR⁶ oder durch Imidierung der Dicarbonsäure und anschließende Copolymerisation zugänglich. Bevorzugte Dicarbonsäure ist dabei Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt sind dabei Copolymere aus 10 bis 90 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefinen und 90 bis 10 Gew.-% N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid.

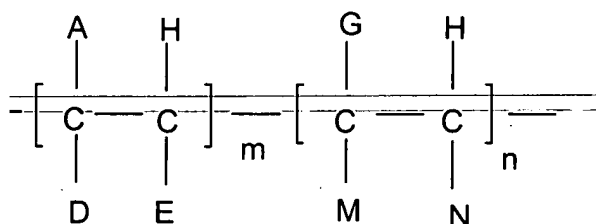
[0046] Die polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersatoren können den erfindungsgemäßen Additiven beigemischt oder separat dem zu additivierenden Mitteldestillat zugesetzt werden. Das Mengenverhältnis zwischen Paraffindispersatoren und den erfindungsgemäßen Additiven liegt zwischen 5:1 und 1:5 und bevorzugt zwischen 3:1 und 1:3.

[0047] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die für sich allein die Schmierwirkung und/oder die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennstoffölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, Kammpolymere sowie öllösliche Amphiphile.

[0048] So haben sich Mischungen der erfindungsgemäßen 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/Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymeren, Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymeren zur gleichzeitigen Verbesserung der Fließfähigkeit und Schmierwirkung von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerisate der 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 35 Gew.-% Vinylestern noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen wie z. B. Isobutylen, Diisobutylen, 4-Methylpenten oder Norbornen.

[0049] 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 C₆-C₂₄- α -Olefin und einem N-C₆-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.

[0050] Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- 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.

[0051] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Ethylencopolymeren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0052] Die erfindungsgemäßen Additive werden ölen in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und speziell 0,002 bis 0,05 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, Benzinfractionen, Diesel, Kerosin oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol-, ® Isopar- und ® Shellsol D-Typen, sowie polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, Glykolen und Estern wie beispielsweise Fettsäurealkylestern und insbesondere Rapsölsäuremethylester (RME), eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive bis zu 70 %, speziell 5 - 60 %, insbesondere 10 - 40 Gew.-% Lösemittel.

[0053] Die erfindungsgemäßen Additive können bei erhöhter Temperatur über längere Zeit ohne Alterungseffekte gelagert werden, ohne dass es zu Alterungserscheinungen wie Verharzung und der Bildung unlöslicher Strukturen oder Ablagerungen in Lagerbehältern und/oder Motorteilen kommt. Darüber hinaus verbessern sie die Oxidationsstabilität der additvierten Öle bei gleichzeitig verminderter Emulgierneigung. Dies ist insbesondere bei Ölen, die größere Anteile an Ölen aus Crack-Prozessen enthalten, von Vorteil.

[0054] Des weiteren zeigen sie eine den Einzelkomponenten überlegene Verbesserung der Lubricity von Mitteldestillaten. Damit kann die für die Einstellung der Spezifikation erforderliche Dosierrate abgesenkt werden.

[0055] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Additive ist ihre gegenüber den gemäß dem Stand der Technik als Lubricity-Additive eingesetzten Fettsäureestern abgesenkte Kristallisationstemperatur. So können sie auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 0°C bis -20°C und teilweise auch niedriger problemlos eingesetzt werden.

[0056] Die erfindungsgemäßen Additive 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 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 Additive in solchen Mitteldestillaten verwendet, die weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm bzw. weniger als 10 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. Des gleichen sind die erfindungsgemäßen Additive für die Verwendung in synthetischen Kraftstoffen mit ebenfalls geringer Schmierfähigkeit, wie sie z. B. im Fischer-Tropsch-erzeug hergestellt werden können, geeignet. Die in ihrer Schmierfähigkeit verbesserten Öle besitzen einen im HFRR-Test gemessenen Wear Scar Diameter von bevorzugt weniger als 460 µm, speziell weniger als 450 µm. Die erfindungsgemäßen Additive können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

[0057] Die Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit Stockpunktniedrigern, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamminhibitoren, Dehazern, Leitfähigkeitsverbesserern, Lubricity-Additiven, und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points. Des weiteren werden sie erfolgreich zusammen mit Additivpaketen eingesetzt, die u.a. bekannte aschefreie Dispergieradditive, Detergenzien, Entschäumer, Antioxidantien, Dehazer, Demulgatoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0058] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Additive werden durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0059]

Tabelle 1:

Charakterisierung der eingesetzten Testöle			
	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3
Destillation			
IBP [°C]	202	182	164
20% [°C]	237	221	214
90% [°C]	321	280	342
FBP [°C]	348	304	367
Cloud Point [°C]	-5,9	-29,7	-7,7
CFPP [°C]	-8	-33	-13
Dichte 15°C [g/cm ³]	0,8348	0,8210	0,8293
Schwefel [ppm]	32	6	195

[0060] Im folgenden werden die eingesetzten Additive charakterisiert. Die OH-Zahlen wurden gemäß DIN 53240 durch Umsetzung mit einer definierten Menge überschüssigem Acetanhydrid und anschließende Titration der gebildeten Essigsäure bestimmt.

[0061] Jodzahlen werden nach Kaufmann bestimmt. Dazu wird die Probe mit einer definierten Menge einer methanolischen Bromlösung versetzt, wobei sich eine dem Gehalt an Doppelbindungen äquivalente Menge Brom anlagert. Der Überschuss an Brom wird mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Tabelle 2:

Charakterisierung der eingesetzten Lubricity-Additive			
Beispiel	Chemische Bezeichnung	OH-Zahl [mg KOH/g]	Jodzahl [gJ/100g]
A1	Partialester aus Glycerin und Sojaölfettsäure	158	103
A2	Partialester aus Glycerin und Tallölfettsäure	88	116
A3	Partialester aus Glycerin und Tallölfettsäure	193	122
A4	Partialester aus Glycerin und Talgfettsäure	181	52
A5	Partialester aus Glycerin und Olein	278	77
A6	Partialester aus Glycerin und Olein	153	76
A7	Glycerinmonooleat, technisch	197	83
A8	Glycerindioleat	68	86
A9	Pentaerythritolmonooleat	111	85

Tabelle 3:

Charakterisierung der eingesetzten Alkylphenolharze	
B1	Nonylphenolformaldehydharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von Nonylphenol mit 0,5 mol-% Dinonylphenol, mit Formaldehyd, Mw 2000 g/mol; 50 %ig in Solvent Naphtha
B2	Dodecylphenolformaldehydharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von Dodecylphenol mit 1,3 mol-% Didodecylphenol, mit Formaldehyd, Mw 2200 g/mol; 50 %ig in Solvent Naphtha
B3	C ₂₀ -C ₂₄ -Alkylphenolformaldehydharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von C ₂₀ -C ₂₄ -Alkylphenol mit 35 mol-% Di-(C ₂₀ -C ₂₄ -Alkyl)phenol, mit Formaldehyd, Mw 2500 g/mol; 50 %ig in Solvent Naphtha

Tabelle 4:

Charakterisierung der eingesetzten polaren stickstoffhaltigen Verbindungen	
C1	Umsetzungsprodukt eines Dodeceny-Spirobislacons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgfettamin, 60 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0413279)
C2	Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus einem C14/16- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0606055)
C3	Umsetzungsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und 2 Äquivalenten Di(hydriertem Talgfett)amin, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0061894)
C4	Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin zum Amid-Ammoniumsalz (hergestellt gemäß EP 0398101)

Oxidationsstabilität der Additive

[0062] In einen 500 ml Erlenmeyerkolben werden 10 g des zu überprüfenden Additiv(gemisch)s eingewogen. Der Kolben wird drei Tage bei einer Temperatur von 90 °C im Trockenschrank gelagert, wobei täglich die über dem Additiv stehende Atmosphäre durch Überleiten eines Luftstroms ausgetauscht wird.

Nach der Konditionierung lässt man die Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur abkühlen. Anschließend wird mit 500 ml Dieselmotorenöl (Testöl 3) versetzt und gut durchmischt. Nach zwei Stunden Standzeit wird die Mischung visuell auf eventuelle Ausscheidungen, Trübungen, unlösliche Anteile u.s.w. beurteilt, die Hinweise auf oxidative Veränderungen geben (visuelle Beurteilung). Sodann wird über ein 0,8 μ m Filter bei einer Druckdifferenz von 800 mbar filtriert. Die Gesamtmenge muss innerhalb von 2 Minuten filtrierbar sein, ansonsten wird das nach 2 Minuten filtrierte Volumen notiert.

Tabelle 5:

Oxidationsstabilität				
Beispiel	A	B	visuelle Beurteilung	Filtration
1 (Vgl.)	-	-	klar	34 s
2	10 g A1	-	trüb; unlösliche Anteile	n.a.
3 (Vgl.)	9,9 g A1	0,1 g B1	klar	62 s
4	9,9 g A1	0,1 g B2	klar	57 s
5 (Vgl.)	10 g A2	-	trüb; unlösliche Anteile	n.a.
6	9,9 g A2	0,1 g B1	klar	53s
7 (Vgl.)	10 g A4	—	trüb	120 s / 260 ml
8	9,9 g A4	0,1 g B1	klar	49 s
9	9 g A4	1 g B2	klar	52 s

EP 1 380 634 A1

Tabelle 5: (fortgesetzt)

Oxidationsstabilität				
Beispiel	A	B	visuelle Beurteilung	Filtration
10 (Vgl.)	10 g A5	-	trüb; unlösliche Anteile	n.a.
11	9,9 g A5	0,1 g B1	klar	57s
12 (Vgl.)	10 g A3	-	trüb; unlösliche Anteile	n.a.
13	5 g A3	5gB1	klar	68s
14	9,9 g A3	0,1 g B2	klar	63s
15	9,99 g A3	0,01 g B3	klar	76s
16 (Vgl.)	10 g A8	-	trüb; unlösliche Anteile	n.a.
17	5gA8	5gB1	klar	84s
18	9,9 g A8	0,1 g B1	klar	60s
19	9,99 g A8	0,01 g B1	klar	72s
20	9,9 g A8	0,1 g B3	klar	62 s
n.a. = nicht anwendbar, da nicht vollständig löslich				

Beispiel 21

[0063] Eine Mischung aus 9 g A 7, 1 g B1 und 2 g C2 ergab nach dreitägiger Lagerung bei 90°C und anschließender Verdünnung mit 500 ml Testöl 3 eine klare Lösung und eine Filtrationszeit von 65 s.

Kältestabilität der Additive

[0064] Verschiedene Ester wurden jeweils 5 Tage bei 15°C, +5°C und -5°C gelagert und nach 3 bzw. 5 Tagen visuell auf Fließfähigkeit und evtl. Ausscheidungen bzw. Trübungen beurteilt. Die Bewertungen haben folgende Bedeutung:

- + fließfähig und klar
- O fließfähig aber trüb bzw. mit Ausscheidungen
- fest

Tabelle 6:

Kältestabilität der Additive								
Beispiel	Additiv		15°C		+5°C		-5°C	
	Anteil A	Anteil B	3 Tage	5 Tage	3 Tage	5 Tage	3 Tage	5 Tage
22 (Vgl.)	A5	—	O	—	—			
23	2 Teile A5	1 Teil B1	+	O	O	—	—	
24'	1 Teil A5	1 Teil B1	+	+	+	O	—	
25	1 Teil A5	2 Teile B1	+	+	+	+	—	
26(Vgl.)	A6	—	+	+	O	-		
27	2 Teile A6	1 Teil B2	+	+	+	+	O	O
28	1 Teil A6	1 Teil B2	+	+	+	+	+	+
29	1 Teil A6	2 Teile B2	+	+	+	+	+	+
30(Vgl.)	A7	—	O	—	—			
31	2 Teile A7	1 Teil B1	+	+	+	+	—	

EP 1 380 634 A1

Tabelle 6: (fortgesetzt)

Kältestabilität der Additive								
Beispiel	Additiv		15°C		+5°C		-5°C	
	Anteil A	Anteil B	3 Tage	5 Tage	3 Tage	5 Tage	3 Tage	5 Tage
32	1 Teil A7	1 Teil B1	+	+	+	+	—	
33	1 Teil A7	2 Teile B1	+	+	+	+	+	+
34(Vgl.)	A3	—	+	+	+	+	O	—
35	2 Teile A3	1 Teil B1	+	+	+	+	+	
36	1 Teil A3	1 Teil B1	+	+	+	+	+	+
37	1 Teil A3	2 Teile B1	+	+	+	+	+	+
38(Vgl.)	A8	—	+	+	+	O		
39	2-Teile-A8	1 Teil B1	+	+	+	+	O	O
40	1 Teil A8	1 Teil B1	+	+	+	+	+	+
41	1 Teil A8	2 Teile B1	+	+	+	+	+	+
42(Vgl.)	A9	—	+	+	+	O	O	--
43	2 Teile A9	1 Teil B1	+	+	+	+	+	+
44	1 Teil A9	1 Teil B1	+	+	+	+	+	+
45	1 Teil A9	2 Teile B1	+	+	+	+	+	+

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

[0065] Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments an additivierten Ölen bei 60°C geprüft. 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 Wear Scar und ein niedriger Reibungskoeffizient (Friction) zeigen eine gute Schmierwirkung. Wear Scar-Werte von weniger als 460 µm werden als Indiz für eine ausreichende Schmierwirkung angesehen, wobei in der Praxis jedoch Werte von weniger als 400 µm angestrebt werden. Die Dosieraten in Tabelle 6 beziehen sich auf die Menge an dosiertem Wirkstoff.

Tabelle 7:

Wear Scar in Testöl 1					
Beispiel	Dosierate A	Dosierate B	Dosierate C	Wear Scar	Friction
46 (Vgl.)	—	—	—	575	0,38
47 (Vgl.)	80 ppm A1	—	—	536	0,32
48 (Vgl.)	100 ppm A1	—	—	427	0,22
49	80 ppm A1	20 ppm B2	—	380	0,21
50	70 ppm A1	20 ppm B2	10 ppm	364	0,18
51 (Vgl.)	50 ppm A3	—	—	566	0,37
52 (Vgl.)	75 ppm A3	—	—	523	0,25
53 (Vgl.)	100 ppm A3	—	—	395	0,23
54 (Vgl.)	—	50 ppm B1	—	570	0,38
55 (Vgl.)	—	—	40 ppm C2	566	0,34
56 (Vgl.)	75 ppm A3	—	40 ppm C2	412	0,23

EP 1 380 634 A1

Tabelle 7: (fortgesetzt)

Wear Scar in Testöl 1					
Beispiel	Dosierate A	Dosierate B	Dosierate C	Wear Scar	Friction
57 (Vgl.)	—	20 ppm B1	40 ppm C2	550	0,34
58	75 ppm A3	20 ppm B1	—	366	0,20
59	75 ppm A3	20 ppm B1	40 ppm C2	276	0,18
60	50 ppm A3	50 ppm B1	—	425	0,22
61	50 ppm A3	20 ppm B1	—	458	0,24
62	50 ppm A3	20 ppm B1	30 ppm C2	378	0,20

Tabelle 8:

Wear Scar in Testöl 2					
Beispiel	Dosierate A	Dosierate B	Dosierate C	Wear Scar	Friction
63 (Vgl.)	—	—	—	611	0,41
64 (Vgl.)	100 ppm A2	—	—	551	0,25
65 (Vgl.)	120 ppm A2	—	—	352	0,19
66 (Vgl.)	—	10 ppm B1	—	613	0,41
67 (Vgl.)	—	—	10 ppm C1	603	0,41
68	90 ppm A2	10 ppm B1	—	457	0,23
69	100 ppm A2	10 ppm B2	—	322	0,17
70	80 ppm A2	10 ppm B1	10 ppm C1	384	0,20
71	70 ppm A2	10 ppm B2	10 ppm C1	436	0,22
72	80 ppm A2	10 ppm B1	10 ppm C3	413	0,21
73	80 ppm A2	10 ppm B1	10 ppm C4	407	0,21

Patentansprüche

1. Additiv zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,035 Gew.-%, enthaltend

A) mindestens einen Partialester aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und ungesättigten sowie gegebenenfalls gesättigten Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, wobei mindestens 60 % der Fettsäurereste mindestens eine Doppelbindung enthalten, und

B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, erhältlich durch die Kondensation von

- (i) mindestens einem Alkylphenol mit mindestens einem C₆-C₂₄-Alkyl oder C₆-C₂₄-Alkenylrest und
(ii) mindestens einem Aldehyd oder Keton,

wobei der Kondensationsgrad zwischen 2 und 50 Alkylphenoleinheiten beträgt.

2. Additiv gemäß Anspruch 1, worin die Jodzahl des Bestandteils A) mehr als 50 g I/100 g Ester beträgt.
3. Additiv gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin die OH-Zahl des Bestandteils A) zwischen 10 und 200 mg KOH/g Ester liegt.

EP 1 380 634 A1

4. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Fettsäuren, die Bestandteil der Fettsäuremischung sind, 10 bis 26 C-Atome enthalten.
5. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Fettsäuremischungen bis zu 20 Gew.-% gesättigter Fettsäuren enthalten.
6. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Fettsäuremischungen eine oder mehrere Dicarbonsäuren enthalten.
7. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Alkohole 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.
8. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Alkohole 2 bis 5 Hydroxylgruppen, jedoch maximal eine Hydroxylgruppe pro Kohlenstoffatom, enthalten.
9. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, das weiterhin mindestens einen stickstoffhaltigen Paraffindispersant enthält.
10. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, das weiterhin mindestens ein Ethylen-Copolymer enthält.
11. Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, das weiterhin mindestens ein Kammpolymer enthält.
12. Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend ein Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl.
13. Verwendung eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl, zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit höchstens 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 3093

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 116 781 A (CLARIANT GMBH) 18. Juli 2001 (2001-07-18) * Seite 18; Ansprüche 1,3,10,11 * * Seite 21; Tabellen 5,6 *	1-5,7-13	C10L1/14 C10L10/04
D,A	WO 01 19941 A (FINA RESEARCH ; PACKET DIRK (BE)) 22. März 2001 (2001-03-22) * das ganze Dokument *	1-13	
D,A	WO 97 04044 A (DILWORTH BRID ; EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 6. Februar 1997 (1997-02-06) * das ganze Dokument *	1-13	
D,A	EP 0 739 970 A (KAO CORP) 30. Oktober 1996 (1996-10-30) * das ganze Dokument *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. Oktober 2003	Prüfer de La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 3093

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-10-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1116781 A	18-07-2001	DE 10000649 A1	19-07-2001
		CA 2331027 A1	11-07-2001
		EP 1116781 A1	18-07-2001
		JP 2001234180 A	28-08-2001
		US 2001013196 A1	16-08-2001
WO 0119941 A	22-03-2001	EP 1088880 A1	04-04-2001
		AT 237665 T	15-05-2003
		AU 7286400 A	17-04-2001
		DE 60002224 D1	22-05-2003
		WO 0119941 A1	22-03-2001
		EP 1216288 A1	26-06-2002
WO 9704044 A	06-02-1997	JP 2003509569 T	11-03-2003
		AT 176274 T	15-02-1999
		AU 704905 B2	06-05-1999
		AU 6699596 A	18-02-1997
		BR 9609767 A	26-01-1999
		CA 2182993 A1	20-06-1996
		CA 2182995 A1	20-06-1996
		CA 2183180 A1	20-06-1996
		CA 2223653 A1	06-02-1997
		DE 69517514 D1	20-07-2000
		DE 69517514 T2	02-11-2000
		DE 69518404 D1	21-09-2000
		DE 69518404 T2	25-01-2001
		DE 69601472 D1	11-03-1999
		DE 69601472 T2	16-09-1999
		DK 839174 T3	13-09-1999
		WO 9618706 A1	20-06-1996
		WO 9618707 A1	20-06-1996
		WO 9618708 A1	20-06-1996
		WO 9704044 A1	06-02-1997
		EP 1028155 A1	16-08-2000
		EP 1050573 A2	08-11-2000
		EP 0743973 A1	27-11-1996
		EP 0743974 A1	27-11-1996
		EP 0743972 A1	27-11-1996
		EP 0839174 A1	06-05-1998
		ES 2127022 T3	01-04-1999
		FI 980047 A	13-01-1998
		JP 11509255 T	17-08-1999
		NO 980143 A	06-03-1998
		RU 2158750 C2	10-11-2000
		US 5858028 A	12-01-1999
		US 6010545 A	04-01-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 3093

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-10-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9704044 A		US 5833722 A	10-11-1998
		US 5882364 A	16-03-1999
		ZA 9606013 A	31-01-1997

EP 0739970 A	30-10-1996	JP 3379866 B2	24-02-2003
		JP 9013052 A	14-01-1997
		DE 69626714 D1	24-04-2003
		EP 0739970 A1	30-10-1996
		US 5855628 A	05-01-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82