



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 31 520 T2 2006.01.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 856 574 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 31 520.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 810 038.4

(96) Europäischer Anmeldetag: 26.01.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.08.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.09.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.01.2006

(51) Int Cl.⁸: C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

C10L 1/24 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

C10L 1/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

97810052 03.02.1997 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:

Ribeaud, Marc, 2800 Delemont, CH; Dubs, Paul, 1700 Fribourg, CH; Rasberger, Michael, 4125 Riehen, CH; Evans, Samuel, 1723 Marly, CH

(54) Bezeichnung: Flüssige Polyfunktionelle Zusätze für verbesserte Brennstoffschiereigenschaft

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung von Abrieb in einem Dieselmotor.

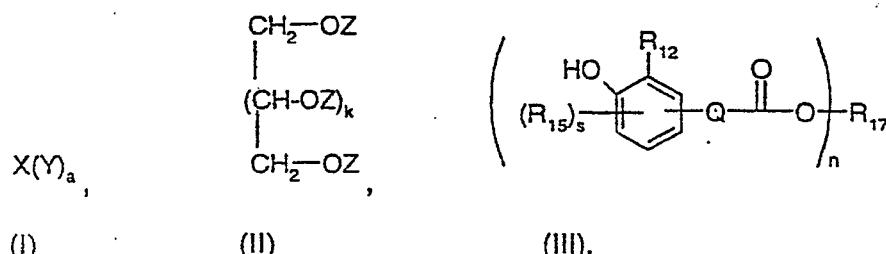
[0002] Die Regierung der Vereinigten Staaten hat eine Verringerung beim Schwefel- und Aromatengehalt von kommerziellen Dieselkraftstoffen vorgeschrieben. Die Aufsichtsbehörden in anderen Ländern haben entweder eine solche Forderung eingeführt oder denken darüber nach. Diese Behördenvorschriften rufen insofern ein Problem hervor, als daß die Brennstoffindustrie feststellt, daß Brennstoffe, die in Übereinstimmung mit diesen Vorschriften sind, eine verringerte Schmierfähigkeit zeigen. Die für die Herstellung dieser Kraftstoffe erforderlichen Raffinierungsverfahren erfordern eine stärkere Wasserbehandlung, wodurch polare Spezies aus dem Kraftstoff entfernt werden und dessen Schmierfähigkeit verringert wird. Die Schmierfähigkeit ist ein Maß der Kapazität des Kraftstoffes durch den Motor zu fließen, ohne übermäßigen Abrieb zu erzeugen. Bereits geringfügige Veränderungen bei der Schmierfähigkeit können signifikant sein bei der Erhöhung des Abriebs von Kraftstoffpumpen, Ventilen und Einspritzdüsen über einen längeren Nutzungszeitraum.

[0003] Die WO 96/16143 offenbart, daß spezielle Phosphorsäureester die Schmierfähigkeit (Antiabriebegenschaften) von Kohlenwasserstoffkraftstoffen, sauerstoffangereicherten Kraftstoffen oder Gemischen davon verbessern, wobei insbesondere Diesel- oder Flugzeugkraftstoffe einen verringerten Schwefel- und/oder Aromatengehalt haben. Die EP-A-0565487, die der US 5478875 entspricht, offenbart flüssige Antioxidantien als Stabilisatoren für Polymere und Schmiermittel.

[0004] Es wurde nun überraschend gefunden, daß diese flüssigen Antioxidantien auch Antiabrieb-, Schmierfähigkeitsverbesserung- und Korrosionsinhibitoreigenschaften bei Kraftstoffen mit niedrigem Schwefel- und/oder Aromatengehalt zeigen.

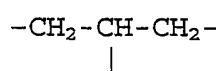
[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung von Abrieb in einem Dieselmotor, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Antiabriebzusammensetzung für Kraftstoffe in ein Motorkraftstoffsystem, umfassend

- a) einen Dieselkraftstoff mit verringertem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew-% und/oder einem Aromatengehalt von weniger als 35 Gew-%; und
- b) wenigstens ein Produkt, erhältlich durch Reaktion der Komponenten a), b) und c) in einer gewünschten Reihenfolge in Gegenwart eines Katalysators und der optionalen Anwesenheit eines Lösungsmittels bei einer Temperatur im Bereich von 130 bis 250 °C, wobei die Komponente a) eine Verbindung der Formel I ist oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel I, die Komponente b) ist eine Verbindung der Formel II oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II, und die Komponente c) ist eine Verbindung der Formel III oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel III:

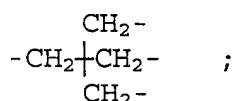


wobei in der Verbindung der Formel I

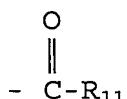
a eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, worin wenn a die Bedeutung 2 hat, Y die Bedeutung Hydroxy hat und X die Bedeutung $-\text{C}_c\text{H}_{2c}-$ hat, wobei c die ganze Zahl 2, 3 oder 4 ist;
oder wenn a die Bedeutung 3 hat, Y die Bedeutung Hydroxy hat und X ist



oder wenn a die Bedeutung 4 hat, ist Y Hydroxy und X ist



und in der Verbindung der Formel II sind die Reste Z Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



k ist die ganze Zahl 1 und R₁₁ ist C₁-C₂₀-Alkyl oder C₈-C₂₀-Alkenyl, mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel eine Gruppe



in der Verbindung der Formel III R₁₂ die Bedeutung tert-Butyl hat, R₁₅ ist C₁-C₄-Alkyl und ist in der ortho-Position im Verhältnis zur OH-Gruppe gebunden, s ist die ganze Zahl 1, Q ist -C_mH_{2m}- und ist in para-Position im Verhältnis zur OH-Gruppe gebunden, wobei m die Bedeutung 2 hat, n ist 1 und R₁₇ ist C₁-C₄-Alkyl.

[0006] Alkyl hat nicht mehr als 45 Kohlenstoffatome und ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Etylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Etylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl oder Pentacosyl.

[0007] Cycloalkyl mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Cyclododecyl.

[0008] Alkenyl mit nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobut enyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methylbut-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, Isododec enyl, Oleyl, n-Octadec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

[0009] Phenylalkyl mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl oder Phenylethyl. Benzyl ist bevorzugt.

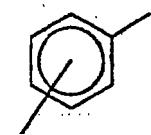
[0010] Beispiele für Phenyl, das durch 1 bis 3 Reste A_i substituiert ist, sind o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 2-Methyl-4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diethyl-4-methylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, p-Nonylphenyl, o-, n- oder p-Chlorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4,5-Trichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o- oder p-Ethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 2,5-Diethoxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxycarbonyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 3-Chlor-2-methylphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 4-Chlor-2-methylphenyl, 5-Chlor-2-methylphenyl, 2,6-Dichlor-3-methylphenyl, 2-Hydroxy-4-methylphenyl, 3-Hydroxy-4-methylphenyl, 2-Methoxy-5-methylphenyl, 4-Methoxy-2-methylphenyl, 3-Chlor-4-methoxyphenyl, 3-Chlor-6-methoxyphenyl, 3-Chlor-4,6-dimethoxyphenyl und 4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl.

[0011] Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

[0012] Cycloalkoxy mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel Cyclopentoxy, Cyclohexoxy, Cycloheptoxy, Cyclooctoxy, Cyclodecyloxy oder Cyclododecyloxy.

[0013] Beispiele für C₇-C₉-Phenylalkyl, das mono-, di- oder trisubstituiert am Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl ist, sind Methylbenzyl, Dimethylbenzyl, Trimethylbenzyl oder tert-Butylbenzyl.

[0014] Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Benzoyl, Acryloyl oder Crotonyl. C₁-C₈-Alkanoyl, C₃-C₈-Alkenoyl oder Benzoyl, insbesondere Acetyl sind bevorzugt.



bedeutet, daß der Phenylring ortho-, metha oder para-substituiert ist.

[0015] Die drei Verbindungen a), b) und c) können miteinander umgesetzt werden, um die Verbindungen der vorliegenden Erfindung in einer beliebigen gewünschten Folge zu ergeben.

[0016] Vorzugsweise wird die Verbindung a) zuerst mit der Verbindung b) umgesetzt, und die Verbindung c) wird anschließend zugegeben.

[0017] Die Reaktion wird vorteilhaft in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Geeignete Katalysatoren sind Lewis-Säuren oder -Basen.

[0018] Beispiele für geeignete basische Katalysatoren sind Metallhydride, Metallalkylide, Metallarylide, Metallhydroxide, Metallalkoholate, Metallphenolate, Metallamide oder Metallcarboxylate.

[0019] Beispiele für bevorzugte Metallhydride sind Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid.

[0020] Beispiele für bevorzugte Metallalkylide sind Butyllithium oder Methylolithium.

[0021] Ein Beispiel für ein bevorzugtes Metallarylid ist Phenyllithium.

[0022] Beispiele für bevorzugte Metallhydroxide sind Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid oder Aluminiumhydroxid.

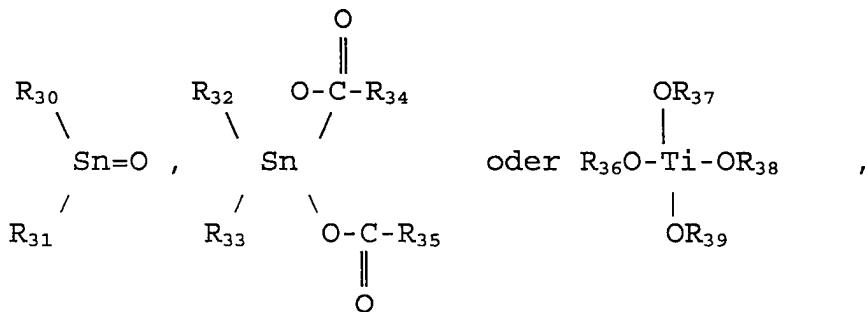
[0023] Beispiele für bevorzugte Metallalkoholate sind Natriummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Kaliummethanolat, Natriumisopropylat oder Kalium-tert-butylat.

[0024] Beispiele für bevorzugte Metallphenolate sind Natriumphenolat oder Kaliumphenolat.

[0025] Beispiele für bevorzugte Metallamide sind Natriumamid oder Lithiumamid.

[0026] Ein Beispiel für ein bevorzugtes Carboxylat ist Calciumacetat.

[0027] Beispiele für geeignete Lewis-Säurekatalysatoren sind



worin die Reste $R_{30}' R_{31}' R_{32}' R_{33}' R_{34}' R_{35}' R_{36}' R_{37}' R_{38}$ und R_{39} unabhängig voneinander zum Beispiel C_1 - C_{18} -Alkyl- oder Phenyl sind. C_1 - C_8 -Alkyl ist bevorzugt. Ein besonders bevorzugter Lewis-Säurekatalysator ist Dibutylzinnoxid.

[0028] Die Katalysatoren werden den Komponenten a), b) und c) zum Beispiel in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-Promille zugegeben, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-Promille. Eine Zugabe von 1 bis 2 Gew.-Promille Dibutylzinnoxid ist besonders bevorzugt.

[0029] Die Komponenten a), b) und c) können in einem Lösungsmittel umgesetzt werden, zum Beispiel in Xylool, oder ohne ein Lösungsmittel. Die Reaktion wird vorzugsweise ohne ein Lösungsmittel durchgeführt.

[0030] Die Reaktionstemperatur liegt zum Beispiel zwischen 130 und 250 °C. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 130 bis 190 °C durchgeführt.

[0031] Ein bevorzugtes Verfahren für die Herstellung der Produkte von Komponente (β) umfaßt die Umsetzung der Komponenten a), b) und c) in einem molaren quantitativen Verhältnis von 0,1:1:0,1 bis 15:1:30 und ist offenbar in EP-A-0565487, die bezogen ist auf US-A-5478875.

[0032] Wenn die Komponenten a), b) und c) nicht kommerziell erhältlich sind, können sie nach bekannten oder analogen Verfahren hergestellt werden. Mögliche Herstellungsverfahren für die Verbindungen der Formel III können zum Beispiel in den folgenden Publikationen gefunden werden: GB-A-996502, US-A-3330859; US-A-3944594; US-A-4593057; EP-A-154518 oder US-A-3960928.

[0033] Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Pentaerytritol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, Glycerin. Glycerin ist besonders bevorzugt.

[0034] Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind natürlich vorkommende pflanzliche Öle, Fette und Wachse, tierische Öle und Fette sowie synthetische Polyolderivate.

[0035] Bevorzugte pflanzliche Öle, Fette und Wachse sind zum Beispiel Sonnenblumenöl, Kokosnussfett, Rapssamenöl, Sojaöl, Maiskeimöl, Färberdistelöl, Olivenöl, Erdnußöl, Baumwollsamenöl, Sesamsamenöl, Rizinusöl, Talgöl, Kürbissamenöl oder Leinsamenöl.

[0036] Bevorzugte tierische Öle und Fette sind zum Beispiel Butterfett, Schweinefett, Fischöl, Walratöl, Klauenfett oder Fischtran.

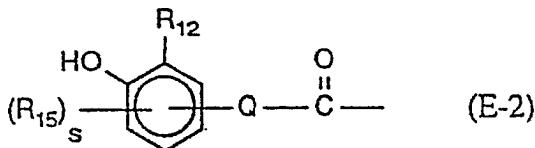
[0037] Beispiele für bevorzugte synthetische Polyolderivate sind Radiamuls (Glycerin-tri-C₈/C₁₀)- oder Sorbitanderivate. Die Sorbitanderivate sind kommerziell erhältlich, zum Beispiel unter den Namen Span®20, Span®40, Span®60, Span®65, Span®80, Span®85, Tween20®, Tween40®, Tween60®, Tween65®, Tween80® oder Tween85®.

[0038] Sonnenblumenöl, Kokosnussfett oder Rapssamenöl sind besonders bevorzugt.

[0039] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel III sind Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat und Methyl-3-(3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren nach Anspruch 1 unter Verwendung von Zusammensetzungen, worin die Zusammensetzungen als Komponente-(β)-Produkte eine Verbindung der Formel I umfassen, die Pentaerytritol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, Glycerin oder ein Gemisch dieser sind, Komponente b) ist eine Verbindung der Formel II, insbesondere Sonnenblumenöl, Kokosnussöl, Rapssamenöl, Maiskeimöl, Färberdistelöl, Olivenöl, Erdnußöl oder Radiamuls oder ein Gemisch davon, und Komponente c) ist eine Verbindung der Formel III, insbesondere Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat und Methyl-3-(3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat.

[0040] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren nach Anspruch 1 unter Verwendung von Zusammensetzungen mit Komponente -(β)-Produkten, die erhalten werden können durch Reaktion der Komponenten a), b) und c) in einem molaren quantitativen Verhältnis von 0,1:1:0,1 bis 15:1:30. Ein molares quantitatives Verhältnis von 1:1:1 bis 10:1:20 ist bevorzugt. Ein molares quantitatives Verhältnis von 4:1:5 bis 10:1:20 ist besonders bevorzugt. Ein molares quantitatives Verhältnis von 5:1:10 ist speziell bevorzugt.

[0041] Von besonderem Interesse sind Verbindungen, die Komponente -(β)-Produkte umfassen, in denen die Gewichtsmenge der aktiven Gruppe E-2



in der Komponente (β) 30 bis 80 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 35 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-%.

[0042] Wie bereits ausgeführt, besitzen die vorliegenden Produkte der Komponente (β) Anti-Abrieb- und kor-

rosionsinhibierende Eigenschaften in Kraftstoffen. Besonders hervorzuheben ist ihre herausragende Verbesserung bei der Schmierfähigkeit (Anti-Abrieb-Eigenschaften) von Kraftstoffen mit geringeren Schwefel- und/oder Aromatengehalten.

[0043] Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Produkte von Komponente (β) als Anti-Abriebmittel für ein Dieselmotor-Kraftstoffsystem.

[0044] Normalerweise werden die Produkte von (β) dem Dieselkraftstoff in Mengen von 0,001 bis 10,0 %, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 %, insbesondere 0,005 bis 0,1 % zugegeben, bezogen auf das Gewicht der Komponente (α).

[0045] Die Produkte der Komponente (β) können auch mit flüssigen Trägern vermischt werden, die mit den Endproduktkraftstoffen kompatibel sind, um Konzentrate für die nachfolgende Zugabe zum Kraftstoffbasisgemisch oder zu formulierten Kraftstoffen zu bilden. Derartige Konzentrate können das Mischen, Verschneiden, Reinigen oder Transportieren (Tankschiff oder Pipeline) der Produkte von Komponente (β) erleichtern.

[0046] Üblicherweise sind die Träger für die Produkte der Komponente (β) organische Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Xylol oder Toluol, Ether, Alkohole oder Gemische davon, oder sie können Teile der Kraftstoffbasismischungen oder der als Endprodukte formulierten Kraftstoffe sein. Die Zugabe der Konzentrate zu Grundmischungen formulierter Kraftstoffe, um Endproduktkraftstoffe zu bilden, kann chargenweise vorgenommen werden, zum Beispiel aus Einheitsbehältern von Konzentraten, die im Einzelhandel oder in anderen Verkaufsstellen gekauft werden können, oder sie können zugegeben werden durch Dosierung bei Raffinerien oder in Tankstellen. Andere Arten der Zugabe sind offensichtlich.

[0047] Die Menge der Produkte von Komponente (β) in dem Konzentrat kann in Abhängigkeit von den gewünschten Konzentrateigenschaften, wie Viskosität variieren. Im allgemeinen sind etwa 10 bis 90 Gew.-% der Produkte von Komponente (β) in dem Trägermedium geeignet, bevorzugter etwa 20 bis 50 Gew.-%.

[0048] Die Zusammensetzung dieser Dieselkraftstoffe variiert im breiten Maße entsprechend der Art des Rohöls, des Raffinierungsverfahrens, der Komponenten, mit denen das Rohöl vermischt wird und den klimatischen Bedingungen, unter denen der Kraftstoff auf den Markt gebracht wird. Wie oben bemerkt, findet die vorliegende Erfindung besonders Anwendung bei Dieselkraftstoffen mit verringertem Schwefel- und/oder Aromatengehalt, die nunmehr in Übereinstimmung mit den Behördenanforderungen hergestellt werden können. Diese Kraftstoffe haben normalerweise Schwefelgehalte unter 500 ppm (0,05 %) und/oder einen Aromatengehalt von weniger als 35 Gew.-%.

[0049] Die Zusammensetzung des Dieselkraftstoffes und die damit einhergehende Schmierfähigkeit kann entsprechend der Schärfe der lokalen Bestimmungen variieren.

[0050] Zusätzlich zu den Produkten der Komponente (β) können die Zusammensetzungen der Erfindung auch übliche Additive enthalten, die zur Verbesserung der Basiseigenschaften des Kraftstoffes zugegeben werden, so wie sie im Handbuch "Lubricant and Fuel Additives", Herausgeber Cline & Company Inc. International Business Consultants, Fairfield NJ, USA, Seiten 309 – 320 (1990) offenbart sind. Dazu gehören Antioxidantien, Metallpasivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindexverbesserer, Mittel zur Herabsetzung des Fließpunktes, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruckadditive, Antifrikionsadditive, Antiabriebadditive, Endemulgierungsmittel, Mittel zur Herabsetzung des Trübungspunktes, Wachs-Absetzverhinderungsmittel, Antistatikkadditive, Antischäummittel, Antitrübungsmittel, Biozide, Geruchsmaskierungsmittel, Farbstoffe, Cetanverbeserer, Antivereisungsmittel, Antiklopfadditive, Gleitfähigkeitsverbesserer, PFI/IVD-Sauberkeitsadditive und andere Schmierfähigkeitsadditive.

[0051] Beispiele für solche üblichen Additive sind die folgenden:

1. Antioxidantien

- 1.1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Ditert-butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Gemische davon.

- 1.2. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 1.3. Alkylen-bisphenole, zum Beispiel 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclo-hexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptopbutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)4-n-dodecylmercaptopbutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.
- 1.4. O- und N-Benzylverbindungen, zum Beispiel 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether oder Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin.
- 1.5. Hydroxybenzylierte Malonate, zum Beispiel Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 1.6. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, zum Beispiel 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.
- 1.7. Triazinverbindungen, zum Beispiel 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.
- 1.8. Benzylphosphonate, zum Beispiel Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dietyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz des Monoethylesters von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 1.9. Acylaminophenole, zum Beispiel 4-Hydroxylaurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamat.
- 1.10. Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, zum Beispiel mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.
- 1.11. Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, zum Beispiel mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.
- 1.12. Ester von β -(3,5-Di-cyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, zum Beispiel mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.
- 1.13. Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-essigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, zum Beispiel mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.

hexanol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.

1.14. Amide von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, zum Beispiel N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylenediamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylenediamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Beispiele von Amin-Antioxidantien:

[0052] N,N'-Diisopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-tert-butyl-p-phenylenediamin, N,N'-bis-(1,4-Dimethylpentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-bis(1-Ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-bis(1-Methylheptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-biphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-bis(2-Naphthyl)-p-phenylenediamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluolsulfonyl)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-tert-butyl-p-phenylenediamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, zum Beispiel p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, bis(4-Ethoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethane, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-bis-(Phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, bis[4-(1',3'-Dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, Gemische von mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazine, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl-hexamethylenediamin, bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetra-methylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

Beispiele anderer Antioxidantien

[0053] Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester von Thiodipropionsäure oder von Thiodiessigsäure, oder Salze von Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure, 2,2,12,12-Tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridecan und 2,2,15,15-Tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecan.

Beispiele von Metalldesaktivatoren, zum Beispiel für Kupfer sind:

- a) Benzotriazole und Derivate davon, zum Beispiel 4- oder 5-Alkylbenzotriazole (z.B. Tolutriazol) und Derivate davon, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol und 5,5'-Methylenbisbenzotriazol, Mannich-Basen von Benzotriazol oder Tolutriazol, z.B. 1-[bis(2-Ethylhexyl)aminomethyl]tolutriazol und 1-[bis(2-Ethylhexyl)aminomethyl]benzotriazol; und Alkoxyalkylbenzotriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)benzotriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benzotriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-tolutriazol.
- b) 1,2,4-Triazole und Derivate davon, zum Beispiel 3-Alkyl(oder Aryl)-1,2,4-triazole, und Mannich-Basen von 1,2,4-Triazolen, wie 1-[bis(2-Ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol, Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazol; und acylierte 3-Amino-1,2,4-triazole.
- c) Imidazol-Derivate, zum Beispiel 4,4'-Methylenbis(2-undecyl-5-methylimidazol) und bis[(N-Methyl)imidazol-2-yl]carbinol-Octylether.
- d) Schwefel-enthaltende heterocyclische Verbindungen, zum Beispiel 2-Mercaptobenzothiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol und Derivate davon; und 3,5-bis[Di-(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
- e) Aminoverbindungen, zum Beispiel Salicylidienpropylenediamin, Salicylaminoguanidin und Salze davon.

Beispiele von Rostinhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, deren Ester, Metallsalze, Aminsalze und Anhydride, zum Beispiel Alkyl- und Alkenylsuccinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenylsuccinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxy- und Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyl-oxy(ethoxy)essigsäure und deren Aminsalze, und auch N-Oleoylsarcosin, Sorbitanmonooleat, Bleinaphthenat, Alkenyl-succinsäureanhydride, zum Beispiel Dodecylsuccinsäure-anhydrid, 2-Carboxymethyl-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Aminsalze.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, zum Beispiel:
 - I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Aminsalze von organischen und anorganischen Säuren, zum Beispiel öllösliche Alkylammoniumcarboxylate, und auch 1-[N,N-bis(2-Hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.

- II. Heterocyclische Verbindungen, zum Beispiel: substituierte Imidazoline und Oxazoline, und 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)imidazolin.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, zum Beispiel: Aminsalze von Phosphorsäure-Partialestern oder Phosphorsäure-Partialestern, und Zink-dialkyldithiophosphate.
- d) Schwefelhaltige Verbindungen, zum Beispiel: Bariumdinonylnaphthalensulfonate, Calcium-Petrolsulfonate, alkylthio-substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-sulfocarbonsäuren und Salze davon.
- e) Glycerin-Derivate, zum Beispiel: Glycerinmonooleat, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glycerine, 1-(Alkylphenoxy)-3-2,3-dihydroxypropyl)glycerine und 2-Carboxyalkyl-1,3-dialkylglycerine.

Beispiele von Viskositätsindexverbesserern sind:

[0054] Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Oleincopolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere und Polyether.

Beispiele von Fließpunktterniedrigern sind:

[0055] Polymethacrylat und alkylierte Naphthalenderivate.

Beispiel von Dispergiermitteln/oberflächenaktiven Mitteln sind:

[0056] Polybutenyisuccinamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäure-Derivate und basische Magnesium-, Calcium- und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele von Antiabrieb-Additiven sind:

[0057] Schwefel- und/oder Phosphor- und/oder Halogen-enthaltende Verbindungen, z.B. geschwefelte Olefine und pflanzliche Öle, Zink-dialkyldithiophosphate, alkylierte Triphenylphosphate, Tritolyphosphat, Trikresylphosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und -trisulfide, Aminsalze von Mono- und Dialkylphosphaten, Aminsalze von Methylphosphonsäure, Diethanolaminomethyltolyltriazol, bis (2-Ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol, Derivate von 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol, Ethyl-3-[(Diisopropoxyphosphinothioyl)thio]propionat, Triphenylthiophosphat(Triphenylphosphorthioat), tris(Akylphenyl)phosphorthioate und Gemische davon (zum Beispiel tris(Isononylphenyl)phosphorthioat), Diphenylmonononylphenyl phosphorthioate, Isobutylphenyl-di-phenylphosphorthioat, das Dodecylaminsalz von 3-Hydroxy-1,3-thiaphosphetan-3-oxid, Trithiophosphorsäure-5,5,5-tris(isooctyl-2-acetat), Derivate von 2-Mercaptobenzothiazol wie 1-[N,N-bis-(2-Ethylhexyl)-aminomethyl]-2-mercaptop-1H-1,3-benzothiazol, und Ethoxycarbonyl-5-octyldithiocarbamat.

[0058] Die konventionellen Additive werden beispielsweise bei Konzentrationen von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffes, zugegeben.

[0059] Die Produkte von Komponente (β) der vorliegenden Erfindung können mit beliebigen dieser Additive kombiniert werden, vorausgesetzt die Komponenten solcher Mischungen sind untereinander kompatibel.

[0060] Die Produkte der Komponente (β) der vorliegenden Erfindung können separat dem Kraftstoff zugesetzt werden oder können mit einem oder mehreren der beschriebenen Additive kombiniert werden, um zu einer Additivformulierung zu gelangen, die für die Zugabe zu einem Basiskraftstoff geeignet ist.

[0061] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung detaillierter. Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 Herstellung von Sonnenblumenölderivaten unter Verwendung von Pentaerytritol und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0062] In einem Sulfonierungskolben, der mit einem Rückflußkühler und mechanischem Rührer ausgerüstet ist, wird ein Gemisch von 30 g (etwa 34 mmol) Sonnenblumenöl, 4,64 g (34 mmol) Pentaerytritol und 37 mg (0,15 mmol) Dibutylzinnoxid unter Stickstoff für 7 Stunden bei 180/190 °C gehalten. 9,94 g (34 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat und weitere 37 mg (0,15 mmol) Dibutylzinnoxid werden nacheinander zugegeben. Das Rühren des Reaktionsgemisches wird für 15 Stunden bei 180-190 °C fortgesetzt. Nach dem Abkühlen werden 40,64 g (91 %) des Produktes als gelbes Öl erhalten mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,4882.

Beispiel 2 Herstellung des Kokosnußölderivates unter Verwendung von Pentaerytritol und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0063] Es wird nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß 403 g (etwa 0,616 mol) Kokosnußfett, 83,1 g (0,610 mol) Pentaerytritol, 1,0 g (4 mmol) Dibutylzinnoxid und 178,4 g (0,610 mol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden, wobei man 653 g (98 %) des Produktes als braunes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,4781 erhält.

Beispiel 3 Herstellung des Sonnenblumenölderivates unter Verwendung von 1,4-Butandiol und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat

[0064] Es wird nach dem Verfahren von Beispiel 1 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß 30 g (etwa 34 mmol) Sonnenblumenöl, 14 g (155 mmol) 1,4-Butandiol, 199 mg (0,80 mmol) Dibutylzinnoxid und 87,7 g (300 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden, wobei man 124 g (94 %) des Produktes als rötlches Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5070 erhält.

Beispiel 4 Herstellung des Kokosnußölderivates unter Verwendung von 1,4-Butandiol und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat

[0065] Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 30 g (etwa 46 mmol) Kokosnußfett, 14 g (155 mmol) 1,4-Butandiol, 199 mg (0,80 mmol) Dibutylzinnoxid und 87,7 g (300 mmol) von Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Dabei erhält man 123 g (93 %) des Produktes als rötlches Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5025.

Beispiel 5 Herstellung des Sonnenblumenölderivates unter Verwendung von 1,2-Propandiol und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat

[0066] Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 30 g (etwa 34 mmol) Sonnenblumenöl, 12,2 g (160 mmol) 1,2-Propandiol, 199 mg (0,80 mmol) Dibutylzinnoxid und 87,7 g (300 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Dabei erhält man 121,7 g (93,7 %) des Produktes als gelbes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5047.

Beispiel 6 Herstellung des Sonnenblumenölderivates unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0067] Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 30 g (etwa 34 mmol) Sonnenblumenöl, 14,22 g (154 mmol) Glycerin, 199 mg (0,80 mmol) Dibutylzinnoxid und 87,7 g (300 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Dabei erhält man 126,5 g (96 %) des Produktes als fahlgelbes, viskoses Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5128.

Beispiel 7 Herstellung des Kokosnußölderivates unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0068] Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 30 g (etwa 46 mmol) Kokosnußfett, 19,4 g (211 mmol) Glycerin, 249 mg (1,0 mmol) Dibutylzinnoxid und 118 g (404 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Dabei erhält man 154 g (92%) des Produktes als fahlgelbes, viskoses Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5123.

Beispiel 8 Herstellung der Sonnenblumenölderivate unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0069] Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 30 g (etwa 34 mmol) Sonnenblumenöl, 14,5 g (157 mmol) Glycerin, 180 mg (0,72 mmol) Dibutylzinnoxid und 75,20 g (300 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Man erhält 105 g (96 %) des Produktes als ein orangefarbenes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5165.

Beispiel 9 Herstellung von Rapsölderivaten unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0070] In einem Sulfonierungskolben, der mit Rückflußkühler und mechanischem Rührer ausgerüstet ist, wird

ein Gemisch von 116,3 g (etwa 134 mmol) Rapssamenöl, 86, 1 g (935 mmol) 85 % wässriges Glycerin und 2,64 g (15,0 mmol) Calciumacetat für sieben Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 180 bis 190 °C gehalten. 357,5 g (1,22 mol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat werden anschließend zugegeben. Das Rühren des Reaktionsgemisches wird für 15 Stunden bei 180 bis 190 °C fortgesetzt. Nach dem Abkühlen erhält man 505 g (99 %) des Produktes als ein gelbes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5122.

Beispiel 10 Herstellung von Maiskeimölderivaten unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0071] Das im Beispiel 9 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 100 g (etwa 113 mmol) Maiskeimöl, 57,5 g (624 mmol) 85 % wässriges Glycerin, 2,32 g (13,0 mmol) Calciumacetat und 282,4 g (966 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Man erhält 399,0 g (99 %) des Produktes als ein gelbes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5127.

Beispiel 11 Herstellung von Distelölderivaten unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0072] Das im Beispiel 9 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 100 g (etwa 113 mmol) Färberdistelöl, 57,6 g (625 mmol) 85 % wässriges Glycerin, 2,11 g (12,0 mmol) Calciumacetat und 286,5 g (980 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Dabei erhält man 403,2 g (99 %) des Produktes als ein gelbes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5140.

Beispiel 12 Herstellung der Olivenölderivate unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0073] Das im Beispiel 9 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 100 g (etwa 114 mmol) Olivenöl, 58,0 g (630 mmol) 85 % wässriges Glycerin, 2,11 g (12,0 mmol) Calciumacetat und 290,4 g (993 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat eingesetzt werden. Man erhält 408,6 g (99 %) des Produktes als gelbes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5110.

Beispiel 13 Herstellung der Erdnußölderivate unter Verwendung von Glycerin und Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

[0074] Das im Beispiel 9 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß 100 g (etwa 114 mmol) Erdnußöl, 58,0 g (630 mmol) 85 % wässriges Glycerin, 2,11 g (12,0 mmol) Calciumacetat und 291,4 g (997 mmol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat verwendet werden. Dabei erhält man 413,5 g (99 %) des Produktes als ein gelbes Öl mit einem Brechungsindex n_{D}^{20} von 1,5100.

Beispiel 14 HFRR (High Frequency Reciprocating Rig)-Test für Dieselkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt

[0075] Die Anti-Abriebeigenschaften der Produkte der Komponente (β) in Dieselkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt (erhältlich von EMPA, Schweiz) wurden getestet unter Verwendung des HFRR-Kraftstoffschmierfähigkeitstests nach den Bedingungen, wie sie durch die CEC F-06-A-96-Testmethode beschrieben werden, die vom CEC Sekretariat, Place Madou 1 B-1030 Brüssel, Belgien erhältlich ist oder vom SAE Order Department 782, 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096, USA. Details des Testverfahrens sind zum Beispiel offenbart in Wei Dan Ping und H. A. Spikes, Wear 111, 217-235 (1986) oder Wei Dan Ping, S. Korcek und H. A. Spikes, SAE 962010.

[0076] Mit dem HFFR-Tester wird die Schmierfähigkeit einer Kraftstoffprobe durch Messung des Abriebs bewertet, der nach 75 Minuten bei einer oszillierenden Bewegung einer Stahlkugel gegen eine flache Scheibe auftritt. Der Kugeldurchmesser beträgt 6,00 mm, die Frequenz der Bewegung beträgt 50 Hertz, die Stoßlänge beträgt 1 mm und die auf die Kugel einwirkende Last beträgt 200 g. Die Kugel und die flache Scheibe werden in den zu testenden Kraftstoff eingetaucht. Andere Bedingungen wie relative Luftfeuchtigkeit beeinflussen die Ergebnisse und müssen in den vorgeschriebenen Grenzen gehalten werden. Am Ende der Testdauer wird der Durchmesser der Verschleißnarbe auf der Kugel gemessen und eine Korrektur durchgeführt, die alle Ergebnisse auf einen Standardwasserdampfdruck von 14 mbar normalisiert. Die Ergebnisse werden in Mikrometer (μm) angegeben. Für die Kalibrierung stehen ein Referenzkraftstoff mit hoher Schmierfähigkeit und niedriger Schmierfähigkeit zur Verfügung. Der Kraftstoff mit hoher Schmierfähigkeit ergibt eine Verschleißnarbe im Bereich von 380 bis 437 μm . Der Kraftstoff mit niedriger Gleitfähigkeit ergibt eine Verschleißnarbe im Bereich von 600 bis 760 μm . Beide Kraftstoffe sind über die CEC-Arbeitsgruppe erhältlich. Je geringer die Verschleißnarbe

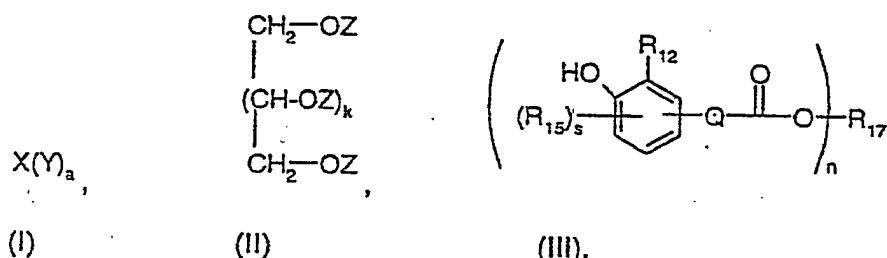
ist, desto besser sind die Anti-Verschleißeigenschaften der Produkte der Komponente (β) in dem Dieselkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: HFRR-Test für Dieselkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt

Beispiel	Additiv	Menge	Verschleißnarbe (μm)
27a	—	—	650
27b	Produkt von Beispiel 7	0,03 % 0,04 %	260 220

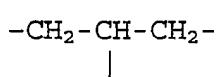
Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung von Abrieb in einem Dieselmotor, gekennzeichnet durch die Zugabe in ein Motorkraftstoffsystem von einer Antiabriebzusammensetzung für Kraftstoffe, umfassend
 a) einen Dieselkraftstoff mit verringertem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew-% und/oder einem Aromatengehalt von weniger als 35 Gew-%; und
 b) wenigstens ein Produkt, erhältlich durch Reaktion der Komponenten a), b) und c) in einer gewünschten Reihenfolge in Gegenwart eines Katalysators und der optionalen Anwesenheit eines Lösungsmittels bei einer Temperatur im Bereich von 130 bis 250 °C, wobei die Komponente a) eine Verbindung der Formel I ist oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel I, die Komponente b) ist eine Verbindung der Formel II oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II, und die Komponente c) ist eine Verbindung der Formel III oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel III:

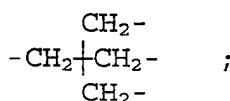


wobei in der Verbindung der Formel I

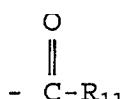
a eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, worin wenn a die Bedeutung 2 hat, Y die Bedeutung Hydroxy hat und X die Bedeutung $-\text{C}_6\text{H}_{2c}-$ hat, wobei c die ganze Zahl 2, 3 oder 4 ist;
 oder wenn a die Bedeutung 3 hat, Y die Bedeutung Hydroxy hat und X ist



oder wenn a die Bedeutung 4 hat, ist Y Hydroxy und X ist



und in der Verbindung der Formel II sind die Reste Z Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



k ist die ganze Zahl 1 und R_{11} ist $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel eine Gruppe

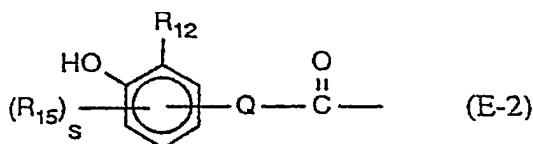
O
 ||
 - C-R₁₁ umfaßt; und

in der Verbindung der Formel III R₁₂ die Bedeutung tert-Butyl hat, R₁₅ ist C₁-C₄-Alkyl und ist in der ortho-Position im Verhältnis zur OH-Gruppe gebunden, s ist die ganze Zahl 1, Q ist -C_mH_{2m}- und ist in para-Position im Verhältnis zur OH-Gruppe gebunden, wobei m die Bedeutung 2 hat, n ist 1 und R₁₇ ist C₁-C₄-Alkyl.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Verbindung der Formel I Pentaerythritol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propanediol, Glycerin ist, die Verbindung der Formel II ist Sonnenblumenöl, Kokosnussfett, Rapssamenöl, Maiskeimöl, Färberdistelöl, Olivenöl, Erdnussöl oder Radiamuls, und die Verbindung der Formel III ist 3-(3',5'-Di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat oder Methyl-3-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das molare Verhältnis der Komponenten a), b) und c) 0,1:1:0,1 bis 15:1:30 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Menge, bezogen auf das Gewicht der aktiven Gruppe E2



in der Komponente (β) 30 bis 80 Gew-% beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin zuerst die Komponenten a) und b) miteinander umgesetzt werden, und das erhaltene Zwischenprodukt wird anschließend mit der Komponente c) umgesetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung die Komponente (β) in einer Menge von 0,0001 bis 10% enthält, bezogen auf das Gewicht der Komponente (α).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen