



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 58 359 B4** 2005.12.22

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 58 359.8**  
(22) Anmeldetag: **24.11.2000**  
(43) Offenlegungstag: **06.06.2002**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **22.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C10L 1/18**  
**C10L 1/22, C08L 33/06, C08K 5/20**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE**  
  
(72) Erfinder:  
**Krull, Matthias, Dr., 46147 Oberhausen, DE;**  
**Reimann, Werner, Dr., 65929 Frankfurt, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**US 61 29 772**  
**US 58 33 722**  
**WO 95 33 805 A1**  
**JP 11-0 01 692 A**

(54) Bezeichnung: **Brennstofföle mit verbesserter Schmierwirkung, enthaltend Mischungen aus Fettsäuren mit Paraffindispersatoren, sowie ein schmierverbesserndes Additiv**

(57) Hauptanspruch: Kältestabilisierte Additive für Brennstofföle mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend Fettsäuregemische aus

A1) 1 bis unter 20 Gew.-% mindestens einer gesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,  
A2) über 80 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,  
sowie

B) mindestens ein als Paraffindispersator in Mitteldestillaten wirksames, öllösliches, polares Aminsatz oder Amid in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A1), A2) und B).

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen aus Fettsäuren und Paraffindispersatoren mit verbesserter Kältestabilität, sowie deren Verwendung zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mitteldestillat-Brennstoffölen.

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

**[0003]** Es hat sich nun aber gezeigt, dass die reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften von Brennstoffölen mit zunehmendem Entschwefelungsgrad schlechter werden. Oftmals sind diese Eigenschaften so mangelhaft, dass an den vom Kraftstoff geschmierten Materialien, wie z.B. den Verteiler-Einspritzpumpen von Dieselmotoren schon nach kurzer Zeit mit Fraßerscheinungen gerechnet werden muss. Der gemäß EN 590 seit dem Jahr 2000 festgesetzte Maximalwert für den 95%-Destillatiörtpunkt 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.

### Stand der Technik

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

**[0005]** EP-A-0 798 364 offenbart Salze und Amide aus Mono- bis Tetracarbonsäuren mit 2 bis 50 C-Atomen und aliphatischen Mono-/Polyaminen mit 2 bis 50 C-Atomen und 1 bis 10 N-Atomen als Lubricity-Additive für schwefelarmen Dieselmotorkraftstoff. Bevorzugte Amine haben 8 – 20 C-Atome, wie z.B. Cocofettamin, Talgfettamin und Oleylamin.

**[0006]** WO-A-95/33805 offenbart die Verwendung von Kaltfließverbesserern zur Verbesserung der Schmierwirkung von schwefelarmen Mitteldestillaten. Als geeignete Substanzen werden auch polare stickstoffhaltige Verbindungen genannt, die eine Gruppe NR<sup>13</sup> enthalten, wobei R<sup>13</sup> einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen darstellt, und in Form eines Kations vorliegen kann.

**[0007]** WO-A-96/18706 offenbart in Analogie zu WO-A-95/33805 die Verwendung der dort genannten stickstoffhaltigen Verbindungen in Kombination mit Lubricity-Additiven.

**[0008]** WO-A-96/23855 offenbart in Analogie zu WO-A-95/33805 die Verwendung der dort genannten stickstoffhaltigen Verbindungen in Kombination mit Detergent-Additiven.

**[0009]** Die nach dem Stand der Technik verwendeten Fettsäuren haben den Nachteil, dass sie bei der Lagerung bei niedrigen Temperaturen, d.h. oftmals bei Raumtemperatur, meistens bei Temperaturen von 0°C spätestens bei -5°C erstarren, bzw. dass sich kristalline Anteile abscheiden und Probleme beim Handling bereiten. Dieses Problem ist auch durch Verdünnen mit organischen Lösemitteln nur teilweise zu lösen, da auch aus diesen Lösungen Anteile auskristallisieren bzw. die Lösung geliert und erstarrt. Sie müssen für den Einsatz als Lubricity-Additive also stark verdünnt, oder in beheizten Lagerbehältern vorgehalten und über beheizte Leitungen dosiert werden.

**[0010]** Die Wirksamkeit von Kaltfließverbesserern als Lubricity-Additive ist alleine nicht ausreichend, so daß entweder sehr hohe Dosieraten oder Synergisten eingesetzt werden müssen.

### Aufgabenstellung

**[0011]** Die vorliegender Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Lubricity-Additive aufzufinden,

die die Schmierwirkung von Mitteldestillaten mit verringerten Dosieraten verbessern, aber selbst in der Kälte homogen, klar und insbesondere fließfähig bleiben.

**[0012]** Es wurde gefunden, dass Mischungen von Fettsäuren mit als Paraffindispersatoren in Mitteldestillaten wirksamen polaren stickstoffhaltigen Verbindungen auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen, teilweise bis unter  $-20^{\circ}\text{C}$ , in besonderen Fällen bis unter  $-30^{\circ}\text{C}$  und in speziellen Fällen bis unter  $-40^{\circ}\text{C}$  über längere Zeit fließfähig und klar bleiben und zudem die Schmierwirkung von Mitteldestillaten effizienter verbessern als reine Fettsäuren des Standes der Technik.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung sind somit kältestabilisierte Additive für Brennstofföle mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend Fettsäuregemische aus

A1) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer gesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,

A2) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,

sowie

B) mindestens einer als Paraffindispersator in Mitteldestillaten wirksamen polaren stickstoffhaltigen Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A1), A2) und B).

**[0014]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind kältestabilisierte Lösungen der erfindungsgemäßen Additive in organischen Lösemitteln, wobei die Lösungen 1 bis 90 Gew.-% Lösemittel enthalten. Geeignete Lösemittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 1 – 80%, speziell 10 – 70%, insbesondere 25 – 60% Lösemittel. Die erfindungsgemäßen kältestabilisierten Lösungen haben einen Eigenstockpunkt (Pour Point) von unter  $-40^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-45^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $-50^{\circ}\text{C}$ .

**[0015]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind kältestabilisierte Fettsäuregemische aus

A1) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer gesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,

A2) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, sowie

B) mindestens einer als Paraffindispersator in Mitteldestillaten wirksamen polaren stickstoffhaltigen Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A1), A2) und B).

**[0016]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend neben einem Mitteldestillat mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt Fettsäuregemische aus

A1) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer gesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,

A2) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,

sowie

B) mindestens einer als Paraffindispersator in Mitteldestillaten wirksamen polaren stickstoffhaltigen Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A1), A2) und B).

**[0017]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der genannten Mischungen aus den Bestandteilen A und B zur Verbesserung der Schmiereigenschaften schwefelarmer Mitteldestillate mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

**[0018]** Bevorzugte Fettsäuren (Bestandteil A) sind solche mit 8 – 40 C-Atomen, insbesondere 12 – 22 C-Atomen. Die Alkylreste der Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie können jedoch weitere Substituenten wie z.B. Hydroxy-, Halogen-, Amino- oder Nitrogruppen tragen, sofern diese den vorwiegenden Kohlenwasserstoffcharakter nicht beeinträchtigen.

**[0019]** Bestandteil A2) kann eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten und natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Bei mehrfach ungesättigten Carbonsäuren können deren Doppelbindungen isoliert oder auch konjugiert sein. Der Anteil der gesättigten Fettsäuren A1) in der Mischung aus A1) und A2) liegt bevorzugt unter 20 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-%, speziell unter Gew.-%5. In bevorzugten Fettsäuremischungen, worunter hier die Kombination aus A1) und A2) verstanden wird, enthalten mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, speziell mindestens 90 Gew.-% der Bestandteile eine oder mehrere Doppelbindungen. Diese bevorzugten Fettsäure(mischungen) haben Jodzahlen von mindestens 40 g I/100 g, be-

vorzugt mindestens 80 g l/100 g, insbesondere mindestens 125 g l/100 g.

**[0020]** Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, PentadecanPalmitin-, Margar-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Linolsäure, Linolen-, Elaeosterin- und Arachidonsäure, Ricinolsäure sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen, wie z.B. Cocosöl-, Erdnussöl-, Fisch-, Leinöl-, Palmöl-, Rapsöl-, Ricinen-, Ricinusöl-, Rüböl-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl- und Tallölfettsäure.

**[0021]** Geeignet sind ebenfalls Dicarbonsäuren, wie Dimerfettsäuren und Alkyl- sowie Alkenylbernsteinsäuren mit  $C_8$ - $C_{50}$ -Alk(en)ylresten, bevorzugt mit  $C_8$ - $C_{40}$ -, insbesondere mit  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Alkylresten. Die Alkylreste können linear wie auch verzweigt (oligomerisierte Alkene, PIB) sein.

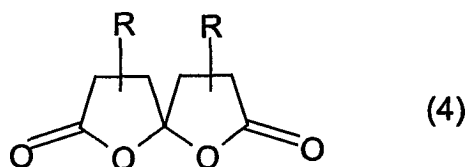
**[0022]** Die Fettsäuren können weiterhin 1-40, speziell 1-25 Gew.-% Harzsäuren enthalten, bezogen auf das Gewicht von A1) und A2) zusammen.

**[0023]** Die erfindungsgemäßen Additive enthalten als Bestandteil B mindestens eine als Paraffindispersgator in Mitteldestillaten wirksame polare stickstoffhaltige Verbindung. Paraffindispersgatoren reduzieren die Größe der in der Kälte ausfallenden Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersgatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden. Besonders bevorzugte Paraffindispersgatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Andere Paraffindispersgatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen und Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispersgatoren geeignet. Im folgenden werden einige geeignete Paraffindispersgatoren aufgeführt.

**[0024]** 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,  $C_8$ - $C_{36}$ -Alkeryl, 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 Arylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:

> C = O

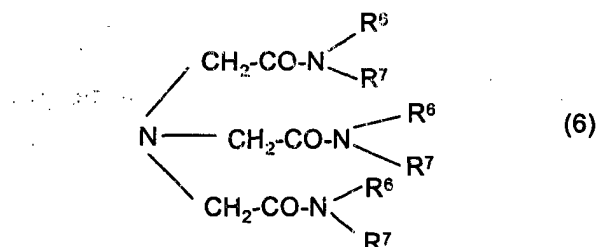
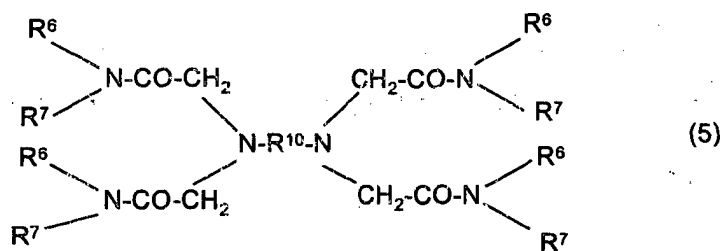
1. Umsetzungsprodukte von Alkenyl-spirobis-lactonen der Formel 4



wobei R jeweils  $C_8$ - $C_{200}$ -Alkenyl bedeutet, mit Aminen der Formel  $NR^6R^7R^8$ .

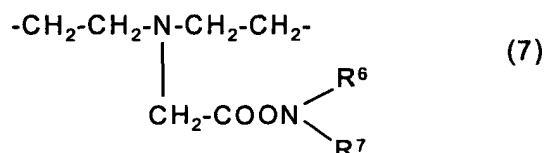
Geeignete Umsetzungsprodukte sind in EP-A-0 413 279 aufgeführt. Je nach Reaktionsbedingung erhält man bei der Umsetzung von Verbindungen der Formel (4) mit den Aminen Amide oder Amid-Ammoniumsalze.

2. Amide bzw. Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren mit sekundären Aminen der Formeln 5 und 6

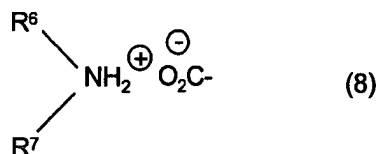


in denen

R<sup>10</sup> einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel 7



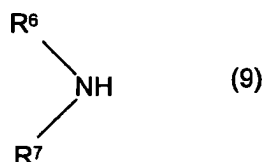
in der R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> insbesondere Alkylreste mit 10 bis 30, bevorzugt 14 bis 24 C-Atomen bedeuten, wobei die Amidstrukturen auch zum Teil oder vollständig in Form der Ammoniumsalzstruktur der Formel 8



vorliegen können.

**[0025]** Die Amide bzw. Amid-Ammoniumsalze bzw. Ammoniumsalze z.B. der Nitrilotriessigsäure, 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 Reaktionswasser 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.

**[0026]** Als Amine der Formel 9



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

3. Quartäre Ammoniumsalze der Formel 10

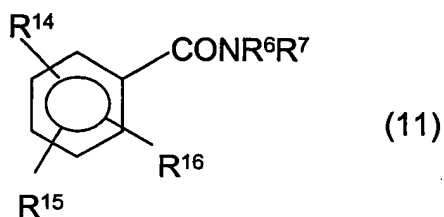


wobei  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  die oben gegebene Bedeutung haben und  $R^{11}$  für  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkenyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkenyl, Benzyl oder einen Rest der Formel  $-(CH_2-CH_2-O)_n-R^{12}$  steht, wobei  $R^{12}$  Wasserstoff oder ein Fettsäurerest der Formel  $C(O)-R^{13}$  ist, mit  $R^{13} = C_6$ - $C_{40}$ -Alkenyl,  $n$  eine Zahl von 1 bis 30 und  $X$  für Halogen, bevorzugt Chlor, oder ein Methosulfat steht.

**[0027]** Beispielhaft für derartige quartäre Ammoniumsalze seien genannt:

Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, 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-Methyltriethanolammoniumdistearylester-chlorid, N-Methyltriethanolammoniumdistearylestermethosulfat, N,N-Dimethyldiethanolammoniumdistearylesterchlorid, N-Methyltriethanolammoniumdioleylester-chlorid, N-Methyltriethanolammoniumtrilaureylestermethosulfat, N-Methyltriethanolammoniumtristearylestermethosulfat und deren Mischungen.

#### 4. Verbindungen der Formel 11



in denen  $R^{14}$  für  $CONR^6R^7$  oder  $CO_2^- \cdot H_2NR^6R^7$  steht,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  für H,  $CONR^{17}$ ,  $CO_2R^{17}$  oder  $OCOR^{17}$ ,  $-OR^{17}$ ,  $-R^{17}$  oder  $-NCOR^{17}$   $NCOR^{17}$  stehen, und  $R^{17}$  Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl ist und mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist.

**[0028]** Bevorzugte Carbonsäuren bzw. Säurederivate sind Phthalsäure(anhydrid), Trimellit, Pyromellit(dianhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexan-dicarbonsäure(anhydrid), Maleinsäure(anhydrid), Alkenylbernsteinsäure(anhydrid). Die Formulierung (anhydrid) bedeutet, daß auch die Anhydride der genannten Säuren bevorzugte Säurederivate sind.

**[0029]** Wenn die Verbindungen der Formel (11) Amide oder Aminsalze sind, sind sie vorzugsweise von einem sekundären Amin, das eine Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltende Gruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält.

**[0030]** 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.

**[0031]** 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  $NHR^6R^7$  umzusetzen, um das gewünschte Polymer zu erhalten.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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 oder Vinylstearat mit Maleinsäureanhydrid, oder (c) eines Dialkylfumarats, -maleats, -citraconats oder -itaconats mit Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat.

**[0035]** 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.

**[0036]** In den oben genannten Beispielen geeigneter Polymere wird das gewünschte Amid durch Umsetzung des Polymers, das Anhydridgruppen enthält, mit einem sekundären Amin der Formel  $\text{HNR}^6\text{R}^7$  (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.

**[0037]** 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.

**[0038]** Die dafür geeigneten Amine können durch die Formel  $\text{R}^6\text{R}^7\text{NH}$  und die Polyamine durch  $\text{R}^6\text{NH}[\text{R}^{19}\text{NH}]_x\text{R}^7$  wiedergegeben werden, wobei  $\text{R}^{19}$  eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine Alkyl- oder kohlenwasserstoffsubstituierte Alkylengruppe, und  $x$  eine ganze Zahl, vorzugsweise zwischen 1 und 30 ist. Vorzugsweise enthalten einer der beiden oder beide Reste  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  mindestens 10 Kohlenstoffatome, beispielsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome, zum Beispiel Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl.

**[0039]** Beispiele geeigneter sekundärer Amine sind Dioctylamin und solche, die Alkylgruppen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthalten, beispielsweise Didecylamin, Didodecylamin, Dicocosamin (d.h. gemischte  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Amine), Dioctadecylamin, Hexadecyloctadecylamin, Di-(hydriertes Talg)-Amin (annähernd 4 Gew.-%  $n\text{-C}_{14}$ -Alkyl, 30 Gew.-%  $n\text{-C}_{10}$ -Alkyl, 60 Gew.-%  $n\text{-C}_{18}$ -Alkyl, der Rest ist ungesättigt).

**[0040]** Beispiele geeigneter Polyamine sind N-Octadecylpropandiamin, N,N'-Dioctadecylpropandiamin, N-Tetradecylbutandiamin und N,N'-Di-hexadecylhexandiamin. N-Cocospropylendiamin ( $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -Alkylpropylen-diamin), N-Talgpropylendiamin ( $\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$ -Alkylpropylendiamin).

**[0041]** 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  $\text{HNR}^6\text{R}^7$  umgesetzt sind. Die Umsetzung kann vor oder nach der Polymerisation vorgenommen werden.

**[0042]** Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Copolymere von z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid ab. Sie können sowohl in Form ihrer Homopolymeren 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,  $\alpha$ -Methylstyrol, Dimethylstyrol,  $\alpha$ -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.

**[0043]** Als Polymere seien beispielsweise im einzelnen genannt: Polymaleinsäure, ein molares, 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 Poly-

meren betragen im allgemeinen 500 g/mol bis 20 000 g/mol, bevorzugt 700 bis 2000 g/mol.

**[0044]** 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 Wasserauskreisen erfordert. Werden geringere Mengen als ein Mol angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt und man erhält eine dementsprechend verringerte Wirkung.

**[0045]** 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<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>-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.

**[0046]** 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.

**[0047]** 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.

**[0048]** Beispiele ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure und Itaconsäure bzw. deren Anhydride sowie Fumarsäure. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

**[0049]** Als Amine kommen Verbindungen der Formel HNR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> in Betracht.

**[0050]** 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.

**[0051]** 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.

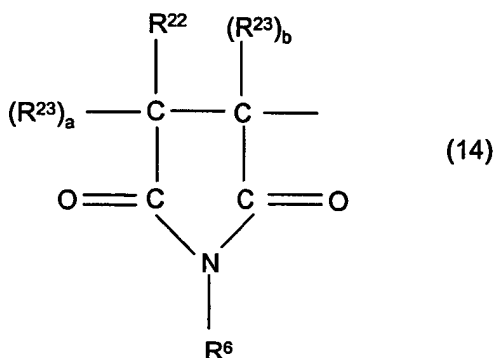
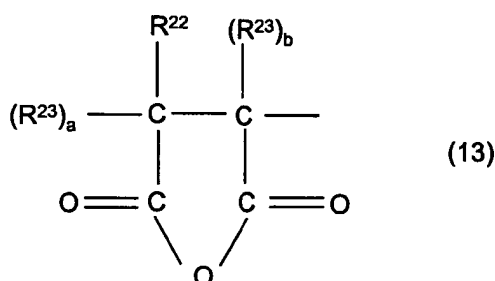
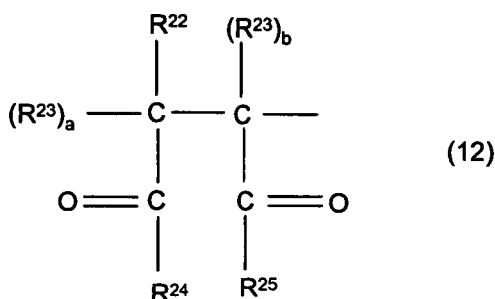
**[0052]** In einigen Fällen kann es von Vorteil sein, wenn die Amid/Ammoniumsalzstruktur aus zwei unterschiedlichen Aminen aufgebaut wird. So kann beispielsweise ein Copolymer aus Laurylacrylat und Maleinsäureanhydrid zuerst mit einem sekundären Amin, wie hydriertem Ditalgfettamin zum Amid umgesetzt 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.

**[0053]** 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.

**[0054]** 8. Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden,  $\alpha,\beta$ -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 12 und/oder 14, sowie gegebenenfalls 13 enthalten, wobei die Struktureinheiten 13 von nicht umgesetzten Anhydridresten stammen,



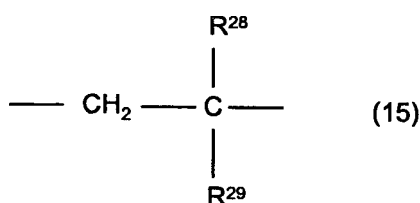
wobei

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

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

$\text{R}^{24}$  und  $\text{R}^{25}$  gleich oder verschieden sind und für die Gruppen  $-\text{NHR}^6$ ,  $\text{N}(\text{R}^6)_2$  und/oder  $-\text{OR}^{27}$  stehen, und  $\text{R}^{27}$  für ein Kation der Formel  $\text{H}_2\text{N}(\text{R}^6)_2$  oder  $\text{H}_3\text{NR}^6$  steht,

19 – 80 Mol-%, bevorzugt 39-60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 15

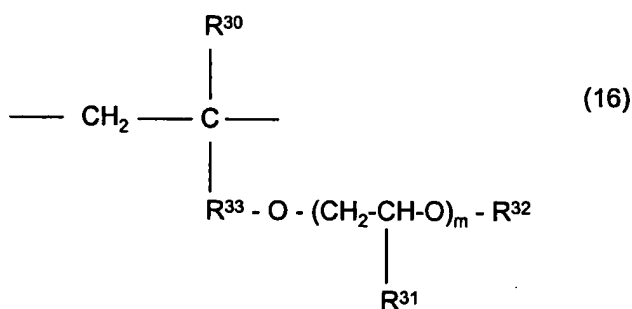


worin

$\text{R}^{28}$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl und

$\text{R}^{29}$   $\text{C}_6$ - $\text{C}_{60}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl bedeuten und

1 – 30 Mol-%, bevorzugt 1 – 20 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 16



worin

$\text{R}^{30}$  Wasserstoff oder Methyl,

$\text{R}^{31}$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,

$\text{R}^{33}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylen,

$m$  eine Zahl von 1 bis 100,

$\text{R}^{32}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{20}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl oder  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{34}$ , wobei

$\text{R}^{34}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl, enthalten.

**[0055]** Die vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste können gegebenenfalls substituiert sein. Geeignete Substituenten der Alkyl- und Arylreste sind beispielsweise ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )-Alkyl, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )-Alkoxy.

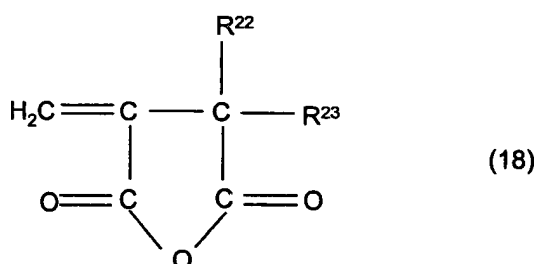
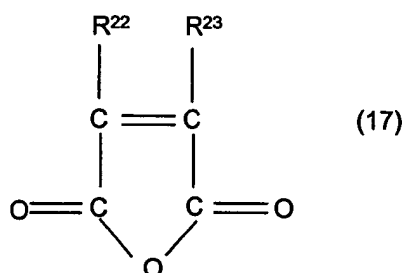
**[0056]** Alkyl steht hier für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest. Im einzelnen seien genannt: n-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Dodecenyl, Tetrapropenyl, Tetradecenyl, Pentapropenyl, Hexadecenyl, Octadecenyl und Eicosanyl oder Mischungen, wie Cocosalkyl, Talgfettalkyl und Behenyl.

**[0057]** Cycloalkyl steht hier für einen cyclischen aliphatischen Rest mit 5 – 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

**[0058]** Aryl steht hier für einen gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

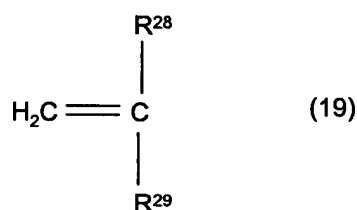
**[0059]** Die Terpolymere bestehen aus den bivalenten Struktureinheiten der Formeln 12 und 14 sowie 15 und 16 und ggf. 13. Sie enthalten lediglich noch in an sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung, Inhibierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen.

**[0060]** Im einzelnen leiten sich Struktureinheiten der Formeln 12 bis 14 von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der Formeln 17 und 18



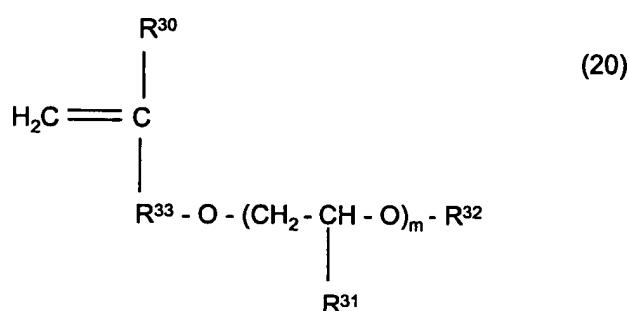
wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, ab.

**[0061]** Die Struktureinheiten der Formel 15 leiten sich von den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen der Formel 19 ab.



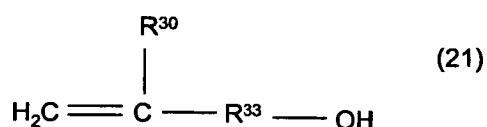
**[0062]** Beispielhaft seien die folgenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Olefine genannt: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Dimethylstyrol,  $\alpha$ -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Diisobutylen und  $\alpha$ -Olefine, wie Decen, Dodecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Octadecen,  $\text{C}_{20}$ - $\alpha$ -Olefin,  $\text{C}_{24}$ - $\alpha$ -Olefin,  $\text{C}_{30}$ - $\alpha$ -Olefin, Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl sowie deren Mischungen. Bevorzugt sind  $\alpha$ -Olefine mit 10 bis 24 C-Atomen und Styrol, besonders bevorzugt sind  $\alpha$ -Olefine mit 12 bis 20 C-Atomen.

**[0063]** Die Struktureinheiten der Formel 16 leiten sich von Polyoxyalkylenethern niederer, ungesättigter Alkohole der Formel 20 ab.



**[0064]** Bei den Monomeren der Formel 20 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 ( $\text{R}^{32} = \text{H}$ ).

**[0065]** Die Polyoxyalkylenether ( $\text{R}^{32} = \text{H}$ ) lassen sich nach bekannten Verfahren durch Anlagerung von  $\alpha$ -Olefinoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an polymerisierbare niedere, ungesättigte Alkohole der Formel 21

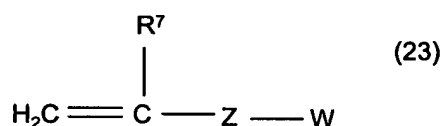


herstellen. Solche polymerisierbaren niederen ungesättigten Alkohole sind z.B. Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, wie 3-Buten-1-ol und 1-Buten-3-ol oder Methylbutenole, wie 2-Methyl-3-buten-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol und 3-Methyl-3-buten-1-ol. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid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

**[0066]** Eine nachfolgende Veretherung dieser Polyoxyalkylenether zu Verbindungen der Formel 20 mit  $\text{R}^{32} = \text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z.B. aus J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, S. 357f (1977) bekannt. Diese Veretherungsprodukte der Polyoxyalkylenether lassen sich auch herstellen, indem man  $\alpha$ -Olefinoxide, bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole der Formel 22



worin  $\text{R}^{32}$  gleich  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, nach bekannten Verfahren anlagert und mit polymerisierbaren niederen, ungesättigten Halogeniden der Formel 23



umsetzt, wobei W für ein Halogenatom steht. Als Halogenide werden bevorzugt die Chloride und Bromide eingesetzt. Geeignete Herstellungsverfahren werden z.B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, S.357f (1977) genannt. Die Veresterung der Polyoxyalkylenether ( $R^{32} = -C(O)-R^{34}$ ) erfolgt durch Umsetzung mit gängigen Veresterungsmitteln, wie Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen. Bevorzugt werden die Halogenide und Anhydride von  $C_1$ - $C_{40}$ -Alkyl-,  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl- oder  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylcarbonsäuren verwendet. Die Veresterung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise 10 bis 100°C durchgeführt.

**[0067]** Bei den Monomeren der Formel 20 gibt der Index m den Alkoxylierungsgrad, d.h. die Anzahl der Mole an  $\alpha$ -Olefin an, die pro Mol der Formel 20 oder 21 angelagert werden.

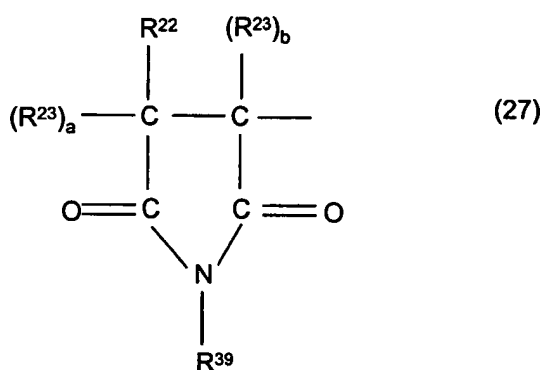
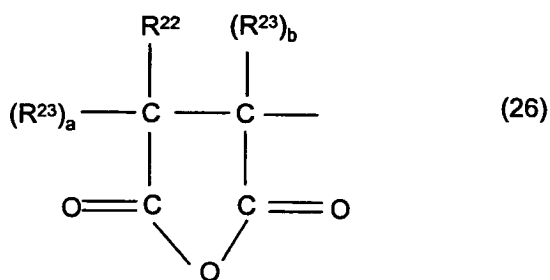
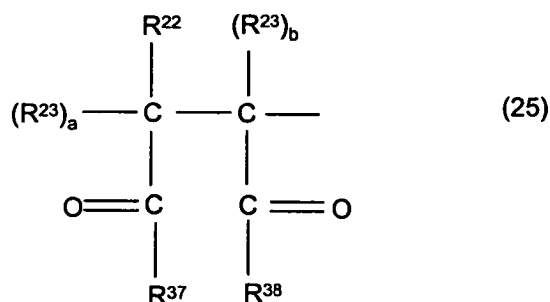
**[0068]** Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt:

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

**[0069]** Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete sekundäre Amine seien beispielsweise genannt: Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

**[0070]** 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 25 und 27 und gegebenenfalls 26



wobei

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

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

$R^{37} = -OH, -O-[C_1-C_{30}\text{-Alkyl}], -NR^6R^7, -O^sN^rR^6R^7H_2$

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

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

mit

A = Ethylen- oder Propylengruppe

x = 1 bis 50

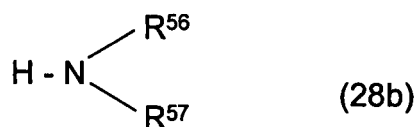
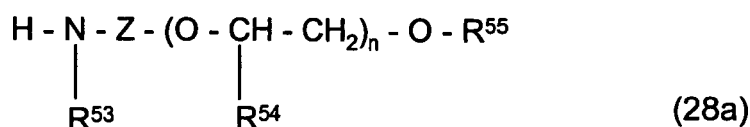
E = H,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_6-C_{30}$ -Aryl bedeuten, und

80 – 20 Mol-%, bevorzugt 60 – 40 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 15 enthalten.

**[0071]** Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Formeln 25, 26 und 27 von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der Formeln 17 und/oder 18 ab.

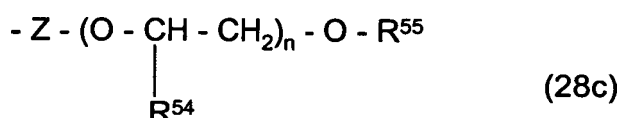
**[0072]** Die Struktureinheiten der Formel 15 leiten sich von den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Olefinen der Formel 19 ab. Die vorgenannte Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste haben die gleichen Bedeutungen wie unter 8.

**[0073]** Die Reste  $R^{37}$  und  $R^{38}$  in Formel 25 bzw.  $R^{39}$  in Formel 27 leiten sich von Polyetheraminen oder Alkanolaminen der Formeln 28 a) und b), Aminen der Formel  $NR^6R^7R^8$  sowie gegebenenfalls von Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ab.



**[0074]** Darin bedeuten

$R^{53}$  Wasserstoff,  $C_6-C_{40}$ -Alkyl oder



$R^{54}$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl

$R^{55}$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{30}$ -Aryl

$R^{56}, R^{57}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{22}$ -Alkenyl oder Z-OH

Z  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen

n eine Zahl zwischen 1 und 1000.

**[0075]** Zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 17 und 18 wurden vorzugsweise Gemische aus mindestens 50 Gew.-% Alkylaminen der Formel  $HNR^6R^7R^8$  und höchstens 50 Gew.-% Polyetheraminen, Alkanolaminen der Formeln 28 a) und b) verwendet.

**[0076]** Die Herstellung der eingesetzten Polyetheramine ist beispielsweise durch reduktive Aminierung von Polyglykolen möglich. Des weiteren gelingt die Herstellung von Polyetheraminen mit einer primären Aminogruppe durch Addition von Polyglykolen an Acrylnitril und anschließende katalytische Hydrierung. Darüber hinaus sind Polyetheramine durch Umsetzung von Polyethern mit Phosgen bzw. Thionylchlorid und anschließende Aminierung zum Polyetheramin zugänglich. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheramine sind (z.B.) unter der Bezeichnung Jeffamine® (Texaco) kommerziell erhältlich. Ihr Molekulargewicht beträgt bis zu 2000 g/mol und das Ethylenoxid-/Propylenoxid-Verhältnis beträgt von 1:10 bis 6:1.

**[0077]** Eine weitere Möglichkeit zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 17 und 18 besteht darin, daß anstelle der Polyetheramine ein Alkanolamin der Formel eingesetzt und nachfolgend einer Oxalkylierung unterworfen wird.

**[0078]** 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).

**[0079]** Die Oxalkylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 70 und 170°C unter Katalyse von Basen, wie NaOH oder NaOCH<sub>3</sub>, 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.

**[0080]** Als geeignete Alkanolamine seien beispielsweise genannt: Monoethanolamin, Diethanolamin, N-Methylethanolamin, 3-Aminopropanol, Isopropanol, Diglykolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und deren Mischungen.

**[0081]** Als primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt: n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylamino-propylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin sowie deren Mischungen.

**[0082]** Als sekundäre Amine seien beispielsweise genannt: Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

**[0083]** 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-C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylmaleinimid mit C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Vinylestern, Vinylethern und/oder Olefinen mit 1 bis 30 C-Atomen, wie z.B. Styrol oder  $\alpha$ -Olefinen. Diese sind zum einen durch Umsetzung eines Anhydridgruppen enthaltenden Polymers mit Aminen der Formel H<sub>2</sub>NR<sup>6</sup> 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.-% C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefinen und 90 bis 10 Gew.-% N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmaleinsäureimid.

**[0084]** Das Mischungsverhältnis zwischen A und B kann in weiten Grenzen variieren. So wirken schon geringe Mengen B von 100 ppm bis 50.000 ppm, bevorzugt 1.000 ppm bis 10.000 ppm, in Fettsäurelösungen als Kälteadditiv für A. Sie vermögen dabei die Eigenkristallisation der Fettsäure zu unterbinden, was zu einer Absenkung des Cloud Points führt, bzw. die Sedimentation gebildeter Kristalle zu verhindern und ermöglichen so ein problemloses Handling bei abgesenkten Temperaturen. Für spezielle Problemlösungen können aber auch von 5% bis zu 50%, in besonderen Fällen bis zu 90% des Bestandteils B bezogen auf die Menge des Bestandteils A anwesend sein. Dabei werden insbesondere der Eigenstockpunkt abgesenkt und die Schmierfähigkeit verbessert. Demzufolge liegt das bevorzugte Mischungsverhältnis von A:B zwischen 1 : 10 und 1 : 0,0001, insbesondere zwischen 1 : 4 und 1 : 0,0005, speziell zwischen 1:1 und 1 : 0,001.

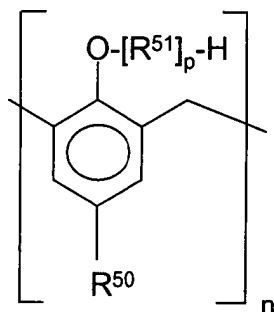
**[0085]** Die erfindungsgemäßen Additive werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan, Benzinfraktionen, Kerosin oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol-, ®Isopar- und ®Shellsol D-Typen eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 1 – 80%, speziell 10 – 70%, insbesondere 25 – 60% Lösemittel. Die Additive, die auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise –40 °C und niedriger problemlos eingesetzt werden können, verbessern die Schmierfähigkeit der additivierten Öle sowie deren Kälte- und Korrosionsschutzeigenschaften.

**[0086]** Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließeigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, Kammpolymere, Alkylphenol-Aldehydharze sowie öllösliche Amphiphile.

**[0087]** 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/Neono-

nansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerisate der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 35 Gew.-% Vinylestern noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin wie Diisobutylen, 4-Methylpenten oder Norbornen. Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additive mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten bzw. den Terpolymerisaten aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neononan- bzw. der Neodecansäure beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10.

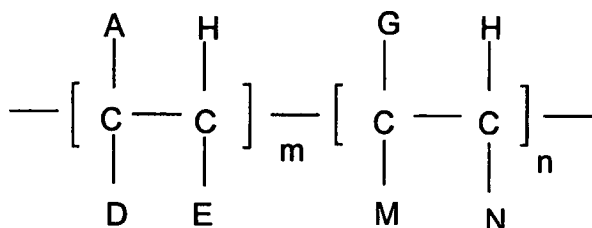
**[0088]** So können die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel



worin  $R^{50}$  für  $C_4$ - $C_{50}$ -Alkyl oder -Alkenyl,  $R^{51}$  für Ethoxy- und/oder Propoxy,  $n$  für eine Zahl von 5 bis 100 und  $p$  für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

**[0089]** Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20%, bevorzugt mindestens 30 der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem  $C_6$ - $C_{24}$ - $\alpha$ -Olefin und einem N- $C_6$ - $C_{22}$ -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

**[0090]** Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

A  $R'$ ,  $COOR'$ ,  $OCOR'$ ,  $R''-COOR'$  oder  $OR$  ;

D H,  $CH_3$ , A oder R;

E H oder A;

G H,  $R''$ ,  $R''-COOR'$ , einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;

M H,  $COOR''$ ,  $OCOR''$ ,  $OR''$  oder  $COOH$ ;

N H,  $R''$ ,  $COOR''$ ,  $OCOR''$ ,  $COOH$  oder einen Arylrest;

$R'$  eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;

$R''$  eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

$m$  eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und

$n$  eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

**[0091]** Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Harzen bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

**[0092]** Die erfindungsgemäßen Additive sind geeignet, die Schmiereigenschaften von tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Brennstoffölen mit nur geringen Dosieraten zu verbessern. Darüber hinaus verbessern sie gleichzeitig die Kälte- und Korrosionsschutzeigenschaften der additivierten Öle. Dabei werden die Emulgierereigenschaften der additivierten Öle weniger beeinträchtigt als es mit den Schmieradditiven des Standes der Technik der Fall ist. 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 0,05 Gew.-% Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten, die ihnen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Die erfindungsgemäßen Additive werden weiterhin vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95%-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Sie können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

**[0093]** Die Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit 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, Detergentien, Entschäumer und Korrosionsinhibitoren enthalten.

#### Ausführungsbeispiel

**[0094]** Die verbesserte Kältestabilität und die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive als Lubricity-Additive wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

**[0095]** Folgende Substanzen wurden eingesetzt:

- A1) Tallölfettsäure, enthaltend als Hauptbestandteile 30% Ölsäure, 60% Linol- und andere mehrfach ungesättigte Fettsäuren und 4% gesättigte Fettsäuren. Jodzahl 155 gJ/100 g.
- A2) Ölsäure (technisch) enthaltend als Hauptbestandteile 69% Ölsäure, 12% Linolsäure, 5% Hexadecensäure und 10% gesättigte Fettsäuren. Jodzahl 90 gJ/100 g.
- B1) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C<sub>14/16</sub>- $\alpha$ -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, 50%ig in Solvent Naphtha
- B2) Umsetzungsprodukt eines Dodeceny-Spirobis lactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgfettamin 60%ig in Solvent Naphtha
- B3) Nonylphenol-Formaldehydharz, 50%ig in Solvent Naphtha
- B4) Mischung aus 2 Teilen B1 und 1 Teil B2
- B5) Amid-Ammoniumsalz auf Basis Ethylendiamintetraessigsäure mit 3 Äquivalenten Ditalgfettamin gemäß EP 0597278.
- B6) Mischung aus Amid-Ammoniumsalz auf Basis Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin und Copolymer aus gleichen Teilen Maleinsäureanhydrid und C<sub>20/24</sub>-Olefin, imidiert mit N-Talgfettpropylendiamin gemäß EP-0 909 307
- B7) Amid-Ammoniumsalz aus 1 mol Phthalsäureanhydrid und 2 mol einer Mischung gleicher Teile Ditalg- und Dicocosfettamin
- B8) Mischung aus gleichen Teilen
  - a) Amid-Ammoniumsalz aus 1 mol Phthalsäureanhydrid und 2 mol Ditalgfettamin und
  - b) Copolymer aus Fumarsäuredi(tetradecylester), 50%ig in Solvent Naphtha.

**[0096]** Zur Beurteilung der Kälteeigenschaften wurde der Pour Point gemäß ISO 3016 (Tabelle 1) und der Cloud Point gemäß ISO 3015 (Tabelle 2) der erfindungsgemäßen Mischungen gemessen (Tabelle 1). Danach wurden die erfindungsgemäßen Additivmischungen über mehrere Tage bei verschiedenen Temperaturen gelagert und anschließend visuell beurteilt (Tabelle 3 bis 5). V kennzeichnet Vergleichsbeispiele.



Tabelle 1: Eigenstockpunkte (Pour Point) der erfindungsgemäßen Additive

	Zusammensetzung (Gew.-Teile)						Pour Point
Beispiel	A1	A2	B1	B2	B3	B4	
1	80		20				-9
2	50		50				-24
3	20		80				0
4	80			20			-9
5	50			50			-24

	Zusammensetzung (Gew.-Teile)						Pour Point
6	20			80			-6
7	80				20		0
8	50				50		-15
9	20				80		-48
10	80					20	-9
11	50					50	-18
12	20					80	-15
13		80	20				-27
14		50	50				-27
15		20	80				-6
16		80		20			-27
17		50		50			-54
18		20		80			-45
19		80			20		-21
20		50			50		-30
21		20			80		-21
22		80				20	-21
23		50				50	-21
24		20				80	-9
25*	99,95		0,05				-36
26*	99,95					0,05	-36
27	99,95		0,05				-15
V1	100						-9
V2		100					6
V3			100				9
V4				100			-12
V5					100		0
V6						100	-6
V7*	100						-36

\* Diese Beispiele werden mit einer 50 Gew.-% Einstellung der Fettsäure in Solvent Naphtha erhalten.

Tabelle 2: Cloud Points der erfindungsgemäßen Additive

Beispiel	Zusammensetzung (Gew.-Teile)						Cloud Point
	A1	A2	B1	B2	B3	B4	
V8*	100						-27,0
28*	99,9995		0,0005				-33,0
29*	99,9995					0,0005	-30,5
30*	99,998		0,002				-33,5
31*	99,998					0,002	-33,5
32*	99,995		0,005				-31,0
33*	99,995					0,005	-32,2
34** (B5)	99,998		0,002				-29,0
35** (B6)	99,998		0,002				-31,0
36** (B7)	99,998		0,002				-35,5
37** (B8)	99,998		0,002				-37,0

\* Diese Beispiele wurden mit einer 50 Gew.-% Einstellung der Fettsäure in Solvent Naphtha erhalten.

\*\* Diese Beispiele beziehen sich auf Mischungen von A1 mit jeweils 2000 ppm B5 bis B8, und wurden mit einer 50 Gew.-% Einstellung der Fettsäure in Solvent Naphtha erhalten.

Tabelle 3: Lagerstabilität der Additive (3 Tage Lagerung bei -20°C)

Beispiel	Zusammensetzung (Gew.-Teile)				Beurteilung
	A2	B1	B2	B3	
38	50	50			viskos
39	80		20		flüssig
40	20		80		flüssig
41	50			50	flüssig
42	20			80	flüssig

Beispiel	Zusammensetzung (Gew.-Teile)				Beurteilung
V9	100				fest, wachsig
V10		100			fest
V11			100		fest
V12				100	viskos

Tabelle 4: Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Additive gelöst in Lösemitteln bei -20°C wenn nicht anders angegeben

Beispiel	Bestandteil A	Bestandteil B	Menge ppm	nach 1 Tag	nach 3 Tagen	nach 5 Tagen	nach 7 Tagen	danach 1 Tag bei -28 °C
V13	A1 (50 % in S.N.)	ohne Zusatz		klar, Sediment (kristallin)	klar, Sediment (kristallin)	klar, Sediment (kristallin)	klar, Sediment (kristallin)	klar, Sediment (kristallin)
43	"	B1	100	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, Sediment (kristallin)
44	"	"	500	klar, kein Sediment	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, Sediment (kristallin)
45	"	"	1.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	trüb, kein Sediment
46	"	"	5.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
47	"	"	10.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
48	"	"	50.000	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment
49	"	B4	100	klar, wenig Kristalle am Boden	klar, wenige Kristalle am Boden	klar, wenige Kristalle am Boden	klar, wenige Kristalle am Boden	klar, Sediment (kristallin)
50	"	"	500	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, wenige Kristalle am Boden	klar, wenige Kristalle am Boden	klar, Sediment (kristallin)
51	"	"	1.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
52	"	"	5.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
53	"	"	10.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
54	"	"	50.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	leicht trüb, kein Sediment
55	"	B3	5.000	klar, kristalline Ausfällungen in der Schwebel	klar, kristalline Ausfällungen in der Schwebel	klar, kristalline Ausfällungen in der Schwebel	klar, kristalline Ausfällungen in der Schwebel	trüb, kristalline Ausfällungen in der Schwebel

S.N. = Solvent Naphtha

Tabelle 5: Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Additive gelöst in Lösemitteln bei -20°C wenn nicht anders angegeben

Beispiel	Bestandteil A	Bestandteil B	Menge ppm	nach 3 Tagen	nach 7 Tagen	danach 1 Tag bei -28 °C
V14	A1 (50 % in MS)	ohne Zusatz		klar, Sediment (kristallin)	klar, Sediment (kristallin)	klar, Sediment (kristallin), fest
56	"	B1	1.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	trüb, Sediment
57	"	"	5.000	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment
58	"	"	10.000	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment
59	"	B4	1.000	klar, kein Sediment	klar, wenig Sediment	leicht trüb, Sediment
60	"	"	5.000	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	trüb, kein Sediment
61	"	"	10.000	klar, leichte Trübung am Boden, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment
62	"	"	50.000	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment	trüb, kein Sediment

[0097] MS ist eine Mischung aus einer Reihe von aliphatischen und cyclischen, nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Hauptbestandteile von MS können folgender Tabelle entnommen werden:

Tabelle 6: Bestandteile von MS

Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Di-2-ethylhexylether	10 – 25
2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester	10 – 25
C <sub>16</sub> -Lactone	4 – 20
2-Ethylhexylbutyrat	3 – 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butytrat	5 – 15
2-Ethylhexanol	4 – 10
C <sub>4</sub> - bis C <sub>8</sub> -Acetate	2 – 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 – 5
Ether und Ester $\geq$ C <sub>20</sub>	0 – 20

## Schmierwirkung in Mitteldestillaten

**[0098]** Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments an additivierten Ölen bei 60 °C durchgeführt. Der High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) ist beschrieben in D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, No.2, p.217, 1986. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient und Wear Scar (WS1.4) angegeben. Ein niedriger Reibungskoeffizient und ein niedriger Wear Scar zeigen eine gute Schmierwirkung.

Tabelle 7: Charakterisierung der Testöle:

**[0099]** Zur Prüfung der Schmierwirkung wurden Testöle mit folgender Charakteristik eingesetzt:

	Testöl 1	Testöl 2
<b>Siedebereich:</b>	<b>170 - 344°C</b>	<b>182-304°C</b>
<b>Dichte</b>	<b>0,830 g/cm³</b>	<b>0,821 g/cm³</b>
<b>Cloud Point</b>	<b>-9°C</b>	<b>-33°C</b>
<b>Schwefelgehalt</b>	<b>45 ppm</b>	<b>6 ppm</b>

**[0100]** Die Bestimmung der Siedekenndaten erfolgt gemäß ASTM D-86 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 8: Wear Scar in Testöl 1

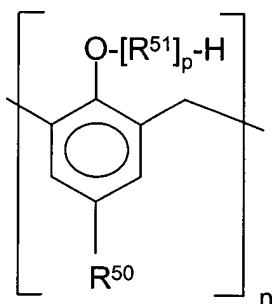
Beispiel	Additiv	Wear Scar	Friction
V15	Ohne	555 µm	0,33
63	100 ppm gemäß Bsp. 37	385 µm	0,18
64	100 ppm A1+ 150 ppm B4	381 µm	0,18
V16	100 ppm A1	421 µm	0,18
V17	150 ppm B4	549 µm	0,34

Tabelle 9: Wear Scar in Testöl 2

Beispiel	Additiv	Wear Scar	Friction
V18	ohne	637 $\mu\text{m}$	0,30
65	200 ppm gemäß Bsp. 42	386	0,18
66	200 ppm gemäß Bsp. 48	395	0,18
V19	200 ppm gemäß Bsp. V13	405	0,19

### Patentansprüche

1. Kältestabilisierte Additive für Brennstofföle mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend Fettsäuregemische aus  
A1) 1 bis unter 20 Gew.-% mindestens einer gesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,  
A2) über 80 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,  
sowie  
B) mindestens ein als Paraffindispersgator in Mitteldestillaten wirksames, öllösliches, polares Aminsatz oder Amid in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A1), A2) und B).
2. Additive nach Anspruch 1, worin Bestandteil A Carbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen umfaßt.
3. Additive nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Mischung aus A1) und A2) eine Jodzahl von mindestens 40 g I/100 g aufweist.
4. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Mischung aus A1) und A2) 1 bis 40 Gew.-% Harzsäuren umfaßt.
5. Kältestabilisierte Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin zusätzlich ein Alkylphenol-Formaldehydharz der Formel



enthalten ist, worin  $R^{50}$  für  $C_4$ - $C_{50}$ -Alkyl,  $R^{51}$  für Ethoxy- und/oder Propoxy,  $n$  für eine Zahl von 5 bis 100 und  $p$  für eine Zahl bis 50 steht, wobei das Mischungsverhältnis von Fettsäuregemisch und Harz zwischen 1:20 und 20:1 nach Gewicht beträgt.

6. Kältestabilisierte Lösungen der Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in organischen Lösemitteln, wobei die Lösungen 1 bis 80 Gew.-% Lösemittel enthalten.
7. Kältestabilisierte Lösungen nach Anspruch 6, wobei als Lösemittel aliphatische und/oder aromatische und/oder sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
8. Kältestabilisierte Fettsäuregemische, enthaltend  
A1) 1 bis unter 20 Gew.-% mindestens einer gesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,  
A2) über 80 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen,



sowie

B) mindestens einer als Paraffindispersator in Mitteldestillaten wirksamen polaren stickstoffhaltigen Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A1), A2) und B).

9. Brennstofföle, enthaltend neben einem Mitteldestillat mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Additivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung von 0,001 bis 0,5 Gew.-% Additiven gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Verbesserung der Schmiereigenschaften schwefelarmer Mitteldestillate mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen