



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 100 58 357 B4 2005.12.15

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 100 58 357.1

(51) Int Cl.⁷: C10L 1/18
C08L 33/06

(22) Anmelddatum: 24.11.2000

(43) Offenlegungstag: 06.06.2002

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15.12.2005

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

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 61 29 772
WO 95 33 805 A1
JP 10-1 10 175 A

(72) Erfinder:
Krull, Matthias, Dr., 46147 Oberhausen, DE;
Reimann, Werner, Dr., 65929 Frankfurt, DE

(54) Bezeichnung: **Fettsäuremischungen verbesserter Kältestabilität, welche Kammpolymere enthalten, sowie deren Verwendung in Brennstoffölen**

(57) Hauptanspruch: Kältestabilisierte Fettsäuregemische, enthaltend

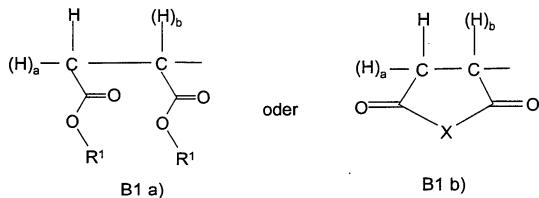
A) 10 bis 99,9 Gew.-% Fettsäuregemische aus

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) 0,01 bis 90 Gew.-% Copolymere, umfassend

B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



mit X=O oder N-R¹,

worin a, b = 0 oder 1 und a + b = 1 sind, und

B2) 60 bis 40 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel

-H₂C-CR²R³-

B2)

und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

a) R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,...

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen aus Fettsäuren und Kammpolymeren 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%-Destillationspunkt von maximal 360°C und die mittlerweile in Skandinavien vorgenommene weitere Absenkung des 95%-Destillationspunkts auf unter 350°C und teilweise unter 330°C verschärft diese Problematik weiter.

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

Stand der Technik

[0005] JP-A-Hei-11-1692 offenbart Brennstoffölzusammensetzungen, umfassend 0,001 bis 0,5 Gew.-% einer C₈-C₃₀-Fettsäuremischung, welche mindestens 75 Gew.-% von ungesättigten Fettsäuren mit einer und zwei Doppelbindungen enthält, wobei das Verhältnis einfach und doppelt ungesättigter Fettsäuren 1:3 bis 15:1 nach Gewicht beträgt, und die Brennstoffölzusammensetzung höchstens 0,2 Gew.-% Schwefel und höchstens 40 Gew.-% Aromaten enthält. Die Öle können weitere Additive wie Antioxidantien und Fließverbesserer enthalten.

[0006] JP-A-Hei-10-110 175 offenbart Additive zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Brennstoffölen. Die Additive enthalten eine Fettsäure, ausgewählt aus geradkettigen gesättigten oder ungesättigten C₈-C₂₈-Fettsäuren, sowie ein Pour Point Depressant oder einen Kaltfließverbesserer. Die Brennstofföle haben einen Schwefelgehalt von maximal 0,05 Gew.-%.

[0007] 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. Problematisch bei den in JP-A-Hei-10-110 175 vorgeschlagenen Additiven sind die erforderlichen hohen Dosierraten, sowie die dadurch verursachte hohe Viskosität bzw. schlechte Löslichkeit dieser Additive, die zu Trübung bzw. Gelierung der Konzentrate bei niedrigen Lagertemperaturen führen.

Aufgabenstellung

[0008] Die vorliegender Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Lubricity-Additive aufzufinden, die die Schmierwirkung von Mitteldestillaten mit verringerten Dosierraten verbessern, aber selbst in der Kälte homogen, klar und insbesondere fließfähig bleiben.

[0009] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Mischungen von Fettsäuren mit Kammpolymeren auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen, teilweise bis unter -20°C, in besonderen Fällen bis unter -30°C und in speziellen Fällen bis unter -40°C über längere Zeit fließfähig und klar bleiben und zudem die Schmier-

wirkung von Mitteldestillaten effizienter verbessern als reine Fettsäuren des Standes der Technik.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind somit kältestabilisierte Fettsäuregemische, enthaltend

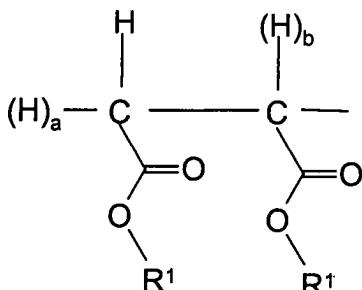
A) 10 bis 99,99 Gew.-% Fettsäuregemische aus

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

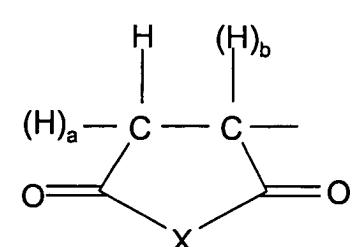
A2) 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, sowie

B) 0,01 bis 90 Gew.-% Copolymeren, umfassend

B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



B1 a)



B1 b)

mit $X=O$ oder $N-R^1$,

worin $a, b = 0$ oder 1 und $a + b = 1$ sind, und

B2) 60 bis 40 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel

$-H_2C-CR^2R^3-$

B2

und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

a) R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und

b) R^3 einen Rest der Formeln $OCOR^4$, $COOR^4$ oder R^4 bedeutet, worin R^4 für C_1-C_{50} -Alkyl steht, und

c) die Zahl der Kohlenstoffatome der den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefinmoleküle zwischen 35 und 350 beträgt, und

d) R^2 für Wasserstoff oder Methyl steht.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind außerdem kältestabilisierte Lösungen der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, sowie sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, oder Mischungen daraus. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische 1 – 80%, speziell 10 – 70%, insbesondere 25 – 60% Lösemittel.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend neben einem größeren Anteil Mitteldestillat mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt einem kleineren Anteil eines kältestabilisierten Fettsäuregemischs, wie oben definiert.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der genannten Fettsäuregemische aus den Bestandteilen A und B zur Verbesserung der Schmiereigenschaften schwefelarmer Mitteldestillate mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

[0014] 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.

[0015] 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 5 Gew.-%. In bevorzugten Fettsäremischungen, 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, bevorzugt mindestens 80 g I/100 g, insbesondere mindestens 125 g I/100 g.

[0016] Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Linolsäure, Linolen-, Elaeosterin- und Arachidonsäure, Ricinolsäure sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäremischungen, wie z.B. Cocosöl-, Erdnussöl-, Fisch-, Leinöl-, Palmöl-, Rapsöl-, Ricinen-, Ricinusöl-, Rüböl-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl- und Tallölfettsäure.

[0017] 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.

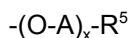
[0018] Die Fettsäuren können weiterhin 1-40, speziell 1-25 Gew.-% Harzsäuren enthalten, bezogen auf das Gewicht von A1) und A2) zusammen.

[0019] Bei den Struktureinheiten der Formel B1) zugrunde liegenden Verbindungen handelt es sich um Derivate der Malein-, Fumar- oder Itaconsäure. Vorzugsweise ist R^1 ein Alkylrest von vorzugsweise 10 bis 24, insbesondere 12 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0020] Bevorzugte Alkohole R^1 -OH sind beispielsweise 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, Isotridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, Eicosanol, Docosanol, Tetracosanol, deren Mischungen, sowie natürlich vorkommende Mischungen wie z.B. Cocosfettalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol. Die Alkohole können natürlichen wie auch synthetischen Ursprungs sein.

[0021] Neben dem Einsatz einzelner Alkohole R^1 -OH zur Veresterung hat sich hier die Verwendung von Alkoholmischungen z.B. aus Dodecanol und Tetradecanol oder Tetradecanol und Hexadecanol im Verhältnis 1:10 bis 10:1, insbesondere 3:1 bis 1:3 besonders bewährt. Durch Variation der Alkoholkomponente kann das Additiv der zu behandelnden Fettsäure angepasst werden. So kann z.B. durch Zugabe von beispielsweise 15 Gew.-% Behenylalkohol zu oben genannten Mischungen die Wirksamkeit in Fettsäuren mit höherem Anteil an gesättigten, insbesondere gesättigten C18- und C20-Fettsäuren optimiert werden. Die Reste R^1 können linear oder verzweigt sein, wobei die Verzweigung ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom umfassen kann. Lineare Reste R^1 sind bevorzugt. Ist R^1 verzweigt, dann trägt es diese Verzweigung vorzugsweise in 2-Stellung. Es ist möglich, verschiedene Reste R^1 zu verwenden, d.h. bei der Herstellung der Maleinsäure-, Itaconsäure- und/oder Fumarsäureester Mischungen verschiedener Alkohole einzusetzen.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Resten R^1 in Formel B1) um Alkoxyalkylreste der Formel



worin A für einen C_2 - C_4 -Alkylenrest, x für eine ganze Zahl von 1 bis 100 und R^5 für einen C_1 - C_{30} -Alkylrest steht. Die (O-A)-Einheit ist vorzugsweise eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit. Werden alkoxylierte Einheiten für R^1 verwendet, so geschieht das vorzugsweise in Mischung mit solchen Resten R^1 , die nicht alkoxyliert sind. Der Anteil der alkoxylierten Reste R^1 übersteigt vorzugsweise 20 mol-% (bezogen auf alle Reste R^1) nicht. R^5 kann linear oder verzweigt sein. Ist R^5 verzweigt, so liegt die Verzweigung vorzugsweise in 2-Stellung. Bevorzugt ist R^5 linear.

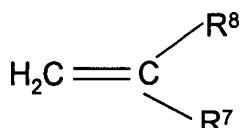
[0023] Besonders geeignet für die Imidierung (Struktureinheiten B1b) haben sich primäre Amine mit 12 bis 30, insbesondere 12 bis 22 C-Atomen wie Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin und Eicosylamin sowie deren Mischungen wie Cocosfettamin und Talgfettamin erwiesen.

[0024] Die Struktureinheiten der Formel B2) leiten sich zum einen von α -Olefinen ab. Diese α -Olefine haben bevorzugt 10 bis 40, insbesondere 12 bis 26 Kohlenstoffatome. α -Olefine im Bereich C_{14} - C_{24} sind besonders bevorzugt. Die Kohlenstoffkette der α -Olefine kann geradkettig oder verzweigt sein, vorzugsweise ist sie geradkettig. Beispiele für geeignete Olefine sind 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Tridecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 1-Hemicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosan, 1-Hexacosan, 1-Octacosan.

tacosen etc. sowie deren Mischungen. Ebenfalls geeignet sind kommerziell erhältliche Olefin-Fraktionen, wie z.B. C₂₀-C₂₄- oder C₃₀₊-Olefin.

[0025] Die Struktureinheiten der Formel B2) leiten sich weiterhin von Vinyl-, Acryl- oder Methacrylsäureestern mit Alkylresten, die 1 bis 24 C-Atome tragen, ab. Besonders bevorzugt sind solche Struktureinheiten B2), die sich von Vinylacetat oder Vinylpropionat ableiten.

[0026] Die unter B3) genannten bivalenten Struktureinheiten sind von Polyolefinen abgeleitet, die von Monoolefinen mit 3,4 oder 5 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Besonders bevorzugte Monoolefine als Grundkörper der Polyolefine sind Propylen und Isobutylene, woraus Polypropylen und Polyisobutylene als Polyolefine entstehen. Die Polyolefine haben vorzugsweise einen Alkylvinylidengehalt von mindestens 50 mol-%, insbesondere von mindestens 70 mol-%, speziell mindestens 75%. Die der radikalischen Polymerisation nicht zugänglichen Polyolefine verbleiben in der Regel als nicht copolymerisierte Bestandteile im Produkt, was sich auch positiv auf die Löslichkeit und Wirksamkeit der Polymeren auswirkt. Unter Alkylvinylidengehalt versteht man den Gehalt der Polyolefine an Struktureinheiten, die auf Verbindungen der Formel



zurückgehen, worin R⁶ oder R⁷ Methyl oder Ethyl bedeuten und die andere Gruppe ein Oligomeres des C₃-C₅-Olefins ist. Die Zahl der Kohlenstoffatome des Polyolefins beträgt zwischen 35 und 350. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen 45 und 250. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der Struktureinheiten B3) 1 bis 20 mol-%, insbesondere 2 bis 15 mol-%.

[0027] Die den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefine sind durch ionische Polymerisation zugänglich, und als Handelsprodukte erhältlich (z.B. [®]Ultravis, [®]Napvis, [®]Hyvis, [®]Glissopal) (Polyisobutene von BP, BASF mit unterschiedlichen Alkylvinylidengehalten und Molekulargewichten).

[0028] Die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymeren B) beträgt im allgemeinen zwischen 1.500 und 200.000 g/mol, insbesondere zwischen 2.000 und 100.000 g/mol (GPC gegen Polystyrolstandards in THF).

[0029] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren B) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 220°C, insbesondere 100 bis 190°C, speziell 130 bis 170°C. Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die lösemittelfreie Massopolymerisation, es ist jedoch auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart aromatischer, aliphatischer oder isoaliphatischer aprotischer Lösemittel wie Hexan, Cyclohexan, Toluol, Xylol oder von Lösemittelgemischen wie Kerosin oder Solvent Naphtha durchzuführen. Bei der Lösungspolymerisation kann die Temperatur durch den Siedepunkt des Lösemittels oder durch Arbeiten unter Unter- oder Überdruck besonders einfach eingestellt werden.

[0030] Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Diläuroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril) oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt.

[0031] Die Copolymeren können durch Copolymerisation von Olefin und/oder ungesättigtem Ester (Komponente B2) und gegebenenfalls Polyolefin (Komponente B3) mit entweder Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Itacon- oder Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure-, Fumarsäure-, Itaconsäureester oder Maleinsäure-, Itaconsäureimid (Komponente B1) hergestellt werden. Wird eine Copolymerisation mit Säuren oder Anhydriiden durchgeführt, so wird das entstandene Copolymer nach der Herstellung verestert bzw. imidiert. Diese Veresterung bzw. Imidierung erfolgt beispielsweise durch Umsetzung mit 1,5 bis 2,5 mol Alkohol bzw. 0,8 bis 1,2 mol Amin pro mol Anhydrid bei 50 bis 300, insbesondere 120 – 250°C. Das Reaktionswasser kann mittels eines Inertgasstroms abdestilliert oder mittels azeotroper Destillation ausgetragen werden. Copolymeren B) mit Säurezahlen von weniger als 50, insbesondere weniger als 30, speziell weniger als 20 mg KOH/g sind bevorzugt.

[0032] Die Comonomere B1 und B2 werden bevorzugt equimolar eingesetzt. Der Anteil der Comonomere B3 liegt bevorzugt zwischen 0,5 und 10 mol-%, insbesondere zwischen 1 und 5 mol-%.

[0033] 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 sowie gegebenenfalls die Sedimentation gebildeter Kristalle verhindert und so ein problemloses Handling bei abgesenkten Temperaturen ermöglicht. 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.

[0034] Die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische 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. Als Lösemittel sind auch sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe geeignet. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische 1 – 80%, speziell 10 – 70%, insbesondere 25 – 60% Lösemittel. Die Fettsäuregemische, die auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 0°C, teilweise auch unter -20°C und in speziellen Fällen bei -40°C und niedriger problemlos eingesetzt werden können, verbessern die Schmierfähigkeit der additivierten Öle sowie deren Kälte- und Korrosionsschutzeigenschaften.

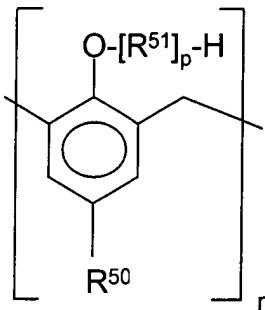
[0035] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließeigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, Paraffindispersatoren und Alkylphenol-Aldehydharze.

[0036] So haben sich Mischungen der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische 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 Fettsäuregemische in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerisate der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung. Weitere bevorzugte Copolymeren enthalten neben Ethylen und 10 bis 35 Gew.-% Vinylestern noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin wie Diisobutylene, 4-Methylpenten oder Norbornen. Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische 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.

[0037] Ferner können die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Weiterhin verstärken sie die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Des gleichen sind Umsetzungsprodukte stickstoffhaltiger Polycarbonsäuren mit langkettigen Aminen geeignet (vgl. EP 0597278). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymeren des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobislactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP 0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Aldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

[0038] So können die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische zusammen mit Alkylphenol-Harzen eingesetzt

werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich dabei um Alkylphenol-Formaldehydharze beispielsweise der Formel



worin R⁵⁰ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, R⁵¹ für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

[0039] Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische mit den vorstehend beschriebenen Paraffindispersatoren und Alkylphenol-Harzen beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10.

[0040] Die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische sind geeignet, die Schmiereigenschaften von tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Brennstoffölen mit nur geringen Dosierraten zu verbessern. Durch ihre verbesserten Kälteeigenschaften kann bei Lagerung und Anwendung auf eine Erwärmung und/oder Verdünnung verzichtet werden. Darüber hinaus verbessern sie gleichzeitig die Kälte- und Korrosionsschutz-eigenschaften der additivierten Öle. Weiterhin werden die Emulgereigenschaften der additivierten Öle weniger beeinträchtigt als es mit den Schmieradditiven des Standes der Technik der Fall ist. Die erfindungsgemäßen Fettsäuregemische 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 sieden, 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 Fettsäuregemische 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 Fettsäuregemische 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.

[0041] Die Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Fettsäuregemischen verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktterniedrigern oder Entwachshungshilfsmitteln, 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.

[0042] Die verbesserte Kältestabilität und die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische als Lubricity-Additive wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

[0043] Folgende Substanzen wurden eingesetzt:

- A1) Tallölfettsäure, enthaltend als Hauptbestandteile 30% Ölsäure, 60% Linol- und andere mehrfach ungesättigte Fettsäuren und 4% gesättigte Fettsäuren. Jodzahl 155 g I/100 g
- A2) Ölsäure (technisch) enthaltend als Hauptbestandteile 53% Ölsäure, 24% Linolsäure, und 16% gesättigte Fettsäuren. Jodzahl 94 g I/100 g
- B1) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C₁₈- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Polyisobutylen (Mw ca. 1300 g/mol) mit Tetradecanol und Behenylalkohol, 50%ig in Solvent Naphtha
- B2) Copolymer aus Fumarsäure-(di-C₁₄/C₁₆-alkylester) und Vinylacetat, 50%ig in Solvent Naphtha
- B3) Mit Stearylamin imidiertes Copolymer aus gleichen Teilen Maleinsäureanhydrid und Octadecen, 50%ig

in Solvent Naphtha

B4) Mischung aus gleichen Teilen

a) Copolymer aus gleichen Teilen Fumarsäuredi(tetradecylester) und Vinylacetat und

b) Amid-Ammoniumsalz aus 1 mol Phthalsäureanhydrid und 2 mol Ditalgfettamin, 50%ig in Solvent Naphtha.

[0044] Zur Beurteilung der Kälteeigenschaften wurde der Cloud Point der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische gemäß ISO 3015 gemessen (Tabelle 1). Danach wurden die Fettsäuregemische wurden über mehrere Tage bei verschiedenen Temperaturen gelagert und anschließend visuell beurteilt (Tabelle 2). V kennzeichnet Vergleichsbeispiele.

Tabelle 1: Eigenstockpunkte (Cloud Point) der erfindungsgemäßen Fettsäuregemische

Beispiel	Zusammensetzung			Cloud Point
	Fettsäure	Kammpolymer	Lösemittel	
1	A1	500 ppm B1	50 % Naphtha	-35,0 °C
2	A1	2.000 ppm B1	50 % Naphtha	-34,0 °C
3	A1	5.000 ppm B1	50 % Naphtha	-34,2 °C
4	A1	2.000 ppm B4	50 % Naphtha	-37,0 °C
5	A2	2.000 ppm B1	50 % Naphtha	0,3 °C
6	A2	5.000 ppm B1	50 % Naphtha	-0,9 °C
7	A2	2.000 ppm B2	50 % Naphtha	1,7 °C
8	A2	2.000 ppm B1	30 % Naphtha	7,6 °C
9	A2	5.000 ppm B1	30 % Naphtha	6,4 °C

Beispiel	Zusammensetzung			Cloud Point
10	A2	5.000 ppm B3	30 % Naphtha	5,0 °C
V1	A1	—	50 % Naphtha	-27,0 °C
V2	A2	—	50 % Naphtha	3,3 °C
V3	A2	—	30 % Naphtha	10,6 °C

Tabelle 2: Lagerversuch bei -22°C (wenn nicht anders angegeben), Lösung in Solvent Naphtha

Beispiel	Bestandteil A	Bestandteil B	Menge B	nach 1 Tag	nach 3 Tagen	nach 5 Tagen	nach 7 Tagen	danach 1 Tag bei -28 °C
11	A1	B1	100 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, ca. 10 Stippen am Boden	klar, Sediment (kristallin)
12	A1	B1	500 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
13	A1	B1	1 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
14	A1	B1	5 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
15	A1	B1	10 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment
16	A1	B1	50 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	erst nach Schütteln fließfähig, viskos

Tabelle 3: Lagerversuch bei -22°C (wenn nicht anders angegeben), Lösung in MS

Beispiel	Bestandteil A	Bestandteil B	Menge B	nach 3 Tagen	nach 7 Tagen	danach 1 Tag bei -28 °C
17	A1	B1	1 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	trüb, kein Sediment
18	A1	B1	5 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	trüb, kein Sediment
19	A1	B1	10 000 ppm	klar, kein Sediment	klar, kein Sediment	trüb, kein Sediment
20	A1	B1	50 000 ppm	schwach trüb, kein Sediment	nicht fließfähig	schwach trüb, kein Sediment, nicht fließfähig

Tabelle 4: Lagerversuch bei -22°C (wenn nicht anders angegeben), Lösung in MS

Beispiel	Bestandteil A	Bestandteil B	Menge B	nach 3 Tagen		nach 7 Tagen
21	A1	B1	500 ppm	klar, Sediment (kristallin)		klar, Sediment (kristallin)
22	A1	B1	2 000 ppm	klar, kein Sediment		klar, kein Sediment
23	A1	B1	10 000 ppm	klar, kein Sediment		klar, kein Sediment
24	A1	B1	50 000 ppm	schwach trüb, kein Sediment, nicht fließfähig		

[0045] MS ist eine Mischung aus einer Reihe von aliphatischen und cyclischen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Hauptbestandteile von MS können folgender Tabelle entnommen werden:

Tabelle 5: Bestandteile von MS

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

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

[0046] Die Schmierwirkung der Fettsäuregemische 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 6: Charakterisierung der Testöle:

Zur Prüfung der Schmierwirkung wurde ein Testöl mit folgender Charakteristik eingesetzt:

	Testöl 1
Siedebereich:	188 - 285°C
Dichte	0,810 g/cm ³
Cloud Point	-29°C
Schwefelgehalt	3 ppm
Wear Scar	626 µm
Friction	0,375

[0047] Die Bestimmung der Siedekennwerten erfolgt gemäß ASTM D-86 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 7: Wear Scar in Testöl 1

Beispiel	Additiv	Dosierung	Wear Scar	Friction
25	gemäß V1	200	466	0,196
26	gemäß V1	400	402	0,167
27	gemäß Beispiel 3	200	443	0,194
28	gemäß Beispiel 3	400	395	0,166
29	gemäß Beispiel 4	400	409	0,168

Patentansprüche

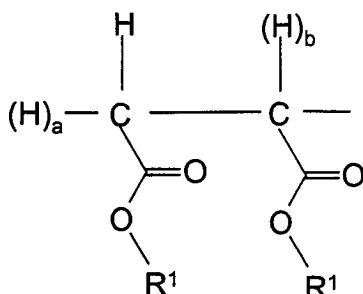
1. Kältestabilisierte Fettsäuregemische, enthaltend

A) 10 bis 99,9 Gew.-% 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

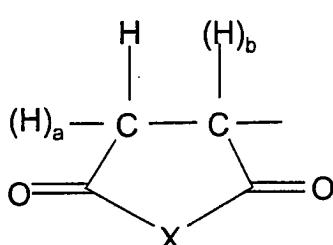
B) 0,01 bis 90 Gew.-% Copolymeren, umfassend

B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



B1 a)

oder



B1 b)

mit $\text{X}=\text{O}$ oder $\text{N}-\text{R}^1$,worin $a, b = 0$ oder 1 und $a + b = 1$ sind, und

B2) 60 bis 40 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel

 $-\text{H}_2\text{C}-\text{CR}^2\text{R}^3-$

B2)

und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

a) R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, undb) R^3 einen Rest der Formeln OCOR^4 oder COOR^4 oder R^4 bedeutet, worin R^4 für $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}$ steht, und

c) die Zahl der Kohlenstoffatome der den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefinmoleküle zwischen 35 und 350 beträgt, und

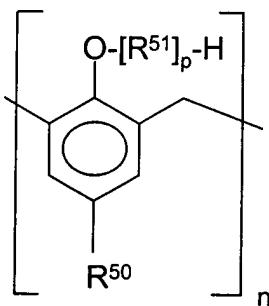
d) R^2 für Wasserstoff oder Methyl steht.

2. Kältestabilisierte Fettsäuregemische nach Anspruch 1, worin Bestandteil A Carbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen umfasst.

3. Kältestabilisierte Fettsäuregemische nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Mischung aus A1) und A2) eine Jodzahl von mindestens 40 g l/100 g aufweist.

4. Kältestabilisierte Fettsäuregemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Mischung aus A1) und A2) 1 bis 40 Gew.-% Harzsäuren umfasst.

5. Kältestabile Fettsäuregemische 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 von 0 bis 50 steht, worin das Mischungsverhältnis von Fettsäuregemisch und Harz zwischen 1:20 und 20:1 nach Gewicht beträgt.

6. Kältestabilisierte Lösungen der Stoffe gemäß 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 verwendet werden.

8. 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 7.

9. Verwendung von 0,001 bis 0,5 Gew.-% Additiven gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Verbesserung der Schmiereigenschaften schwefelarmer Mitteldestillate mit bis zu 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen