



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 36 828 B4** 2005.12.15

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 36 828.3**
(22) Anmeldetag: **27.07.2001**
(43) Offenlegungstag: **13.02.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **15.12.2005**

(51) Int Cl.7: **C10L 1/18**

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;
Kupetz, Markus, 46539 Dinslaken, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 196 14 722 A1
DE 41 38 910 A1
DE 696 01 472 T2

(54) Bezeichnung: **Schmierverbessernde Additive mit verminderter Emulgierneigung für hochschwefelte Brennstofföle**

(57) Hauptanspruch: Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend mindestens einen Ester aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und einem Gemisch von ungesättigten und gegebenenfalls gesättigten Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, wobei die genannten Ester eine OH-Zahl von zwischen 110 und 195 mg KOH/g Ester und eine Jodzahl von mehr als 100 g I/100 g Ester aufweisen, in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Brennstofföle, enthaltend Additive aus Estern zwischen Polyolen und Fettsäuregemischen, sowie deren Verwendung zur Verbesserung der Schmierwirkung von hochschwefelerten Brennstoffölen bei gleichzeitig verminderter Emulgierneigung.

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

[0006] EP-A-0 739 970 offenbart die Eignung von Fettsäuregemischen zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von schwefelarmen Brennstoffölen. Es werden Zusammensetzungen verschiedener Veresterungsgrade und verschiedener Sättigungsgrade der Fettsäuren offenbart.

[0007] EP-A-0 839 174 offenbart in ihrer Schmierwirkung verbesserte Brennstofföle, die schwefelarm sind und eine Mischung von Polyolestern mit ungesättigten Fettsäuren umfassen.

[0008] Die auf kommerziellen Fettsäuremischungen basierenden Fettsäureester des Standes der Technik zeigen jedoch in den mit ihnen additvierten Brennstoffölen eine ausgeprägte Emulgierneigung. Das bedeutet, dass bei Kontakt eines solchen Brennstofföls mit Wasser eine Emulgierung des Wassers im Brennstofföl stattfindet. Diese insbesondere an der Phasengrenze Öl/Wasser anzutreffenden Emulsionen lassen sich nicht oder nur unter großem Aufwand trennen. Da diese Emulsionen als solche nicht als Brennstofföle eingesetzt werden können, mindern sie den Wert der Produkte. Besonders stark tritt dieses Problem dann hervor, wenn auf natürlichen Fettsäuregemischen basierende Ester verwendet werden.

Aufgabenstellung

[0009] Aufgabe vorliegender Erfindung war daher, schmierverbessernde Zusätze für entschwefelte Brennstofföle zu finden, die eine gegenüber dem Stand der Technik verminderte Emulgierneigung aufweisen.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Ester aus Fettsäuregemischen, welche eine bestimmte Kombination aus Hydroxylzahl und Jodzahl zeigen, die Emulgierfähigkeit der Ester des Standes der Technik nicht aufweisen, und eine ausgezeichnete Schmierwirkung in entschwefelten Brennstoffölen haben. Vermutlich wird die verminderte Emulgierneigung durch zwei Effekte bewirkt: Zum einen bewirkt der durch die OH-Zahl bestimmte Polaritätsbereich der Additive eine reduzierte Affinität der amphiphilen Wirkstoffe zu Wasser. Zum anderen wird gleichzeitig die Ausbildung micellarer, oberflächenaktiver Strukturen durch die mittels Jodzahl festgelegte Anzahl an Doppelbindungen in den Alkylresten gestört.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind daher Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend mindestens einen Ester aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und einem Gemisch von ungesättigten und gegebenenfalls gesättigten Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, wobei die genannten Ester eine OH-Zahl von zwischen 110 und 195 mg KOH/g Ester und eine Jodzahl von mehr als 100 g I/100 g Ester aufweisen, in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit höchstens 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,035 Gew.-%, indem man den Brennstoffölen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

[0014] Bevorzugte Fettsäuren, die Bestandteil der Fettsäuremischung sind, sind solche mit 10 bis 26 C-Atomen, insbesondere 12 bis 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. Die in der Fettsäuremischung enthaltenen Fettsäuren enthalten vorzugsweise mindestens eine Doppelbindung. Sie können mehrere Doppelbindungen, beispielsweise 2 oder 3 Doppelbindungen, enthalten und natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Bei mehrfach ungesättigten Carbonsäuren können deren Doppelbindungen isoliert oder auch konjugiert sein. In bevorzugten Fettsäuremischungen, enthalten mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, speziell mindestens 90 Gew.-% der Fettsäuren eine oder mehrere Doppelbindungen. Die Jodzahlen der den erfindungsgemäßen Estern zugrunde liegenden Fettsäuren liegen bevorzugt zwischen 105 und 190, insbesondere 110 bis 180 g I/100 g Ester.

[0015] Geeignete Fettsäuremischungen enthalten mindestens zwei ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen. Geeignete ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Ölsäure, Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Linolsäure, Linolen-, Elaeosterin-, Arachidonsäure, und/oder Ricinolsäure. Bevorzugt werden erfindungsgemäß aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen bzw. -fraktionen, wie z.B. Erdnussöl-, Fisch-, Leinöl-, Palmöl-, Rapsöl-, Ricinen-, Ricinusöl-, Rüböl-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl- und Tallölfettsäure eingesetzt, die entsprechende Jodzahlen aufweisen.

[0016] Daneben können die Fettsäuremischungen untergeordnete Mengen, d.h. bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5%, speziell weniger als 2 % gesättigter Fettsäuren wie beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure enthalten.

[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.-%, insbesondere 1-5 Gew.-% Harzsäuren enthalten.

[0019] Geeignete Alkohole enthalten vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 3 bis 4 Kohlenstoffatome, und 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4 Hydroxylgruppen, jedoch maximal eine Hydroxylgruppe pro Kohlenstoffatom. Besonders geeignete Alkohole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Pentaerythritol.

[0020] Die Ester sind aus Alkoholen und Fettsäuren in bekannter Weise durch Veresterung herstellbar. Alternativ ist auch die partielle Verseifung natürlich vorkommender Fette und Öle möglich. Erfindungsgemäße Ester sind solche, die aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und einem Gemisch von Fettsäuren herstellbar sind. Hierbei sind sowohl Mischungen beispielsweise aus Monoestern eines Alkohols mit verschiedenen Fettsäuren, aus Monoestern verschiedener Alkohole mit verschiedenen Fettsäuren, als auch aus Mischungen von Mono-, Di- und/oder Triestern, oder ggf. höheren Estern, eines oder mehrerer Alkohole mit verschiedenen Fettsäuren umfaßt. Erfindungsgemäß sind die Ester, wenn sie aus einem Fettsäuregemisch herstellbar sind.

[0021] Die Jodzahlen der erfindungsgemäßen Ester liegen bevorzugt zwischen 100 und 180, insbesondere 110 bis 150 g I/100 g Ester. Die Jodzahlen ergeben sich aus der Jodzahl des zugrundeliegenden Fettsäuregemischs und dem zur Veresterung verwendeten Alkohol in stöchiometrischer Weise.

[0022] Die OH-Zahl der Ester im erfindungsgemäßen Additiv liegt zwischen 110 und 195, insbesondere zwischen 130 und 190 mg KOH/g Ester. In der Regel handelt es sich dabei um Mischungen verschiedener Ester, z. B. um Mischungen aus Mono- Di- und Triglyceriden, Mischungen, wie sie bei der Veresterung von Polyolen entstehen.

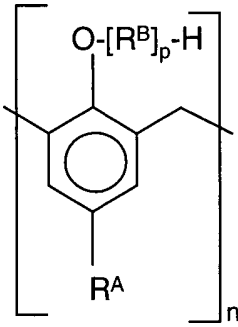
[0023] Die erfindungsgemäßen Additive werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Toluol, 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 –30°C und niedriger problemlos eingesetzt werden können, verbessern die Schmierfähigkeit der additivierten Öle bei gleichzeitig verminderter Emulgierneigung.

[0024] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die für sich allein die Kaltfließigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennstoffölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, Kammpolymere, Alkylphenol-Aldehydharze sowie öllösliche Amphiphile.

[0025] 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/ Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten zur gleichzeitigen Verbesserung der Fließfähigkeit und Schmierwirkung 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.

[0026] Zur Verwendung als Fließverbesserer und/oder Lubricity-Additiv können die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte ferner zusammen mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Weiterhin verstärken sie die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Additive. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177), die Umsetzungsprodukte von 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.

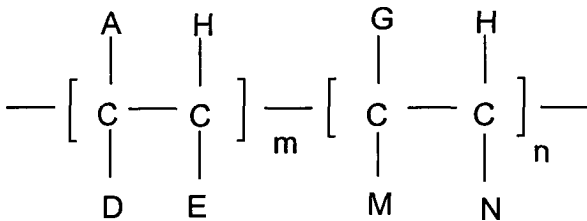
[0027] So können die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel



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

[0028] 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} - α -Olefin und einem N - C_6 - C_{22} -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0029] 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.

[0030] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Harzen bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0031] 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 $450^\circ C$ siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Die Öle können auch Alkohole wie Methanol und/oder Ethanol enthalten oder aus diesen bestehen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in solchen Mitteldestillaten verwendet, die weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm 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 $370^\circ C$, insbesondere

350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Sie können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

[0032] Die Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, 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. Zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und den genannten weiteren Additiven werden dabei die im Stand der Technik beschriebenen Synergismen hinsichtlich Kaltfließigenschaften gemäß WO- 95/03377 und Lubricity gemäß WO- 96/18708 sowie WO- 96/23855 erzielt.

Ausführungsbeispiel

[0033] Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive als Lubricity-Additive wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Tabelle 1: Charakterisierung der verwendeten Additive (erf = erfindungsgemäß, V = Vergleich,)

Additiv	OH-Zahl [mg KOH/g]	Jodzahl [g J/100 g]	Chemische Charakterisierung
A (erf)	158	103	Partialester aus Glycerin und Sojaölfettsäure
B (V)	181	52	Partialester aus Glycerin und Talgfettsäure
C (V)	153	76	Partialester aus Glycerin und Olein
D (V)	88	116	Partialester aus Glycerin und Tallölfettsäure
E (erf)	193	122	Partialester aus Glycerin und Tallölfettsäure
F (V)	278	77	Partialester aus Glycerin und Olein

[0034] Die OH-Zahlen werden gemäß DIN 53240 durch Umsetzung mit einer definierten Menge überschüssigem Acetanhydrid und anschließende Titration der gebildeten Essigsäure bestimmt.

[0035] Jodzahlen werden nach Kaufmann bestimmt. Dazu wird eine Probe bekannter Masse mit einer definierten, überschüssigen Menge einer methanolischen Bromlösung versetzt, wobei sich eine dem Gehalt an Doppelbindungen in der Probe äquivalente Menge Brom an die Doppelbindungen anlagert. Der Überschuss an Brom wird mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Tabelle 2: Ester gemäß Stand der Technik (Vergleichswerte)

Ester	OH-Zahl [mg KOH/g]	Jodzahl [g J/100 g]
Glycerinmonooleat (rein)	315	71
Glycerindioleat (rein)	90	82
EP 0 839 174, Bsp. A	181	78
EP 0 839 174, Bsp. B	315	71
EP 0 839 174, Bsp. C	317	143
EP 0 739 970, Bsp. A	181	77
EP 0 739 970, Bsp. G	284	120
EP 0 739 970, Bsp. H	141	44
EP 0 739 970, Bsp. I	155	72
EP 0 739 970, Bsp. J	111	74
EP 0 739 970, Bsp. K	185	78
EP 0 739 970, Bsp. L	122	81
EP 0 739 970, Bsp. M	192	77
EP 0 739 970, Bsp. N	8	86
EP 0 739 970, Bsp. O	84	75
EP 0 739 970, Bsp. P	227	76
EP 0 739 970, Bsp. Q	184	73
EP 0 739 970, Bsp. R	192	62

Emulgierneigung in Mitteldestillaten

[0036] Die Prüfung der Emulgierneigung von Additiven erfolgt gemäß ASTM D 1094-85.

[0037] 80 ml eines Dieseldieselkraftstoffs werden in einem 100 ml Standzylinder mit 250 ppm des zu testenden Additivs versetzt und 15 Minuten bei 60°C temperiert und geschüttelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2 ml Pufferlösung hinzugegeben und 2 Minuten geschüttelt. Nach 5 Minuten wird die Probe optisch nach folgenden Kriterien beurteilt:

Bewertung der Trennschicht		Bewertung der Phasentrennung	
1	Klar und sauber	1	Komplette Abwesenheit aller Emulsionen und/oder Abscheidungen in beiden Phasen oder oben auf der Öl-Phase.
1b	kleine, klare Blasen, die schätzungsweise nicht mehr als 50 % der Trennschicht bedecken. Keine Schlieren, keine Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht.	2	Wie (1), aber zusätzlich kleine Luftbläschen oder kleine Wassertröpfchen in der Öl-Phase.
2	Schlieren, Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht	3	Emulsionen und/oder Niederschläge in beiden Phasen oder oben auf der Öl-Phase, und/oder Tropfen in der Wasserphase oder an der Wandung anhaftend (ausgenommen die Wandung über der Öl-Phase). In Klammern gesetzt: Menge der Wasserphase
3	Schmalere Saum oder leichte Schaumbildung, oder beides		
4	Dichter Saum oder starke Schaumbildung, oder beides		

Tabelle 3: Emulgiertendenz der Additive

Beispiel	Additiv	Trennschicht	Phasentrennung	Ölphase	Wasserphase
1	A	1b	2 (20 ml H ₂ O)	leicht trübe	klar
2 (V)	B	3	3 (8 ml H ₂ O)	trübe	klar
3 (V)	C	4	3 (10 ml H ₂ O)	trübe	klar
4 (V)	D	2	2 (20 ml H ₂ O)	leicht trübe	klar
5	E	2	2 (20 ml H ₂ O)	leicht trübe	klar
6 (V)	F	3	3 (6 ml H ₂ O)	trübe	klar

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

[0038] Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments an additivierten Ölen bei 60°C durchgeführt. Der High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) ist beschrieben in D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, No. 2, p. 217, 1986. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient und Wear Scar (WS 1.4) angegeben. Ein niedriger Reibungskoeffizient und ein niedriger Wear Scar zeigen eine gute Schmierwirkung.

[0039] Als Testöl wurde ein skandinavischer Winterdiesel mit folgender Charakteristik eingesetzt:

Siedebereich	185 – 320°C
Dichte:	0,820 g/cm ³
Cloud Point	-29°C
Schwefelgehalt	3 ppm

[0040] Die Bestimmung der Siedekennwerte erfolgt gemäß ASTM D-86 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 4: Wear Scar in Testöl 2

Beispiel	Additiv	Dosiertrate	Wear Scar	Friction
7 (V)	Ohne	-	679 µm	0,40
8 (V)	Glycerinmonooleat (99 %ig)	100 ppm	230 µm	0,13
9 (V)	Glycerindioleat	100 ppm	306 µm	0,16
10	A	100 ppm	210 µm	0,12
11 (V)	B	100 ppm	263 µm	0,14
12 (V)	C	100 ppm	284 µm	0,14
13 (V)	D	100 ppm	206 µm	0,12
14	E	100 ppm	301 µm	0,14
15 (V)	F	100 ppm	291 µm	0,13

Patentansprüche

1. Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend mindestens einen Ester aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol und einem Gemisch von ungesättigten und gegebenenfalls gesättigten Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, wobei die genannten Ester eine OH-Zahl von zwischen 110 und 195 mg KOH/g Ester und eine Jodzahl von mehr als 100 g I/100 g Ester aufweisen, in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl.

2. Brennstofföle gemäß Anspruch 1, worin die Jodzahl zwischen 100 und 180 g I/100 g Ester liegt.

3. Brennstofföle gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin die Fettsäuren, die Bestandteil der Fettsäuremischung sind, 10 bis 26 C-Atome enthalten.

4. Brennstofföle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Fettsäuremischungen bis zu 10 Gew.-% gesättigter Fettsäuren enthalten.

5. Brennstofföle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Alkohole 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

6. Brennstofföle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Alkohole 2 bis 5 Hydroxylgruppen, jedoch maximal eine Hydroxylgruppe pro Kohlenstoffatom, enthalten.

7. Verwendung eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl, zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit höchstens 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen