

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 451 271 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.09.2006 Patentblatt 2006/37

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02790323.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/012232

(22) Anmeldetag: **02.11.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/042336 (22.05.2003 Gazette 2003/21)

(54) **ADDITIVE FÜR SCHWEFELARME MINERALÖLDESTILLATE, UMFASSENDE EINEN ESTER EINES
ALKOXYLIERTEN POLYOLS**

ADDITIVES FOR LOW-SULPHUR MINERAL OIL DISTILLATES, CONTAINING AN ESTER OF AN
ALKOXYLATED POLYOL AND A POLAR NITROGENOUS PARAFFIN DISPERSANT

ADDITIFS POUR DISTILLATS D'HUILE MINERALE A BASSE TENEUR EN SOUFRE, CONTENANT
UN ESTER D'UN POLYOL ALCOXYLE ET UN DISPERSANT PARAFFINIQUE POLAIRE AZOTE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FI FR GB IT NL SE

• **HESS, Martina**
45479 Mülheim a. d. Ruhr (DE)

(30) Priorität: **14.11.2001 DE 10155774**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.09.2004 Patentblatt 2004/36

EP-A- 0 413 279 EP-A- 0 606 055
EP-A- 0 679 632 US-A- 3 762 888
US-A- 5 522 906 US-A- 5 618 779
US-A- 5 998 530

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland)
GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 011, no. 003
(C-395), 7. Januar 1987 (1987-01-07) & JP 61
181892 A (KAO CORP), 14. August 1986
(1986-08-14)

(72) Erfinder:
• **KRULL, Matthias**
55296 Harxheim (DE)

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

EP 1 451 271 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Additive für schwefelarme Mineralöldestillate mit verbesserter Kaltfließfähigkeit und Paraffindispersgator, umfassend einen Ester eines alkoxylierten Polyols und einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator, additierte Brennstofföle und die Verwendung des Additivs.

[0002] Im Zuge der abnehmenden Erdölreserven werden bei ständig steigendem Energiebedarf immer problematischere Rohöle gefördert und verarbeitet. Darüber hinaus werden die Anforderungen an die daraus hergestellten Brennstofföle wie Diesel und Heizöl nicht zuletzt durch legislative Vorgaben immer anspruchsvoller. Beispiele dafür sind die Absenkung des Schwefelgehaltes, die Begrenzung des Siedepunktes sowie des Aromatengehaltes von Mitteldestillaten, die die Raffinerien zu ständiger Anpassung der Verarbeitungstechnologie zwingen. Dies führt in Mitteldestillaten in vielen Fällen zu einem erhöhten Anteil an Paraffinen speziell im Kettenlängenbereich von C_{18} bis C_{24} , was wiederum einen negativen Einfluß auf die Kaltfließseigenschaften dieser Brennstofföle hat.

[0003] Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Durch diese Kristallisation und Agglomeration kommt es zu einer Verschlechterung der Fließseigenschaften der Öle bzw. Destillate, wodurch bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Beim Transport von Mineralölen durch Rohrleitungen kann das Kristallisationsphänomen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann es ferner im Winter erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten kommt es als Folge der Kristallisation gegebenenfalls zu Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

[0004] Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer) entwickelt. Diese bewirken durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl kleinerer Paraffinkristalle mit veränderter Kristallform entsteht. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20°C tiefer liegen als bei nicht additierten Ölen.

[0005] Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Co- und Terpolymere des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols.

[0006] Ein weitere Aufgabe von Fließverbessereradditiven ist die Dispersgierung der Paraffinkristalle, d.h. die Verzögerung bzw. Verhinderung der Sedimentation der Paraffinkristalle und damit der Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern.

[0007] Im Stand der Technik sind weiterhin bestimmte Poly(oxyalkylen)-Verbindungen sowie Alkylphenolharze bekannt, die Mitteldestillaten als Additive zugesetzt werden.

[0008] EP-A-0 061 895 offenbart Kaltfließverbesserer für Mineralöldestillate, welche Ester, Ether oder deren Mischungen enthalten. Die Ester/Ether enthalten zwei lineare gesättigte C_{10} - bis C_{30} -Alkylgruppen und eine Polyoxyalkylengruppe mit 200 bis 5000 g/mol.

[0009] EP-0 973 848 und EP-0 973 850 offenbaren Mischungen aus Estern alkoxylierter Alkohole mit mehr als 10 C-Atomen und Fettsäuren mit 10 - 40 C-Atomen in Kombination mit Ethylen-Copolymeren als Fließverbesserer.

[0010] EP-A-0 935 645 offenbart Alkylphenol-Aldehydharze als schmierverbessernden Zusatz in schwefelarmen Mitteldestillaten.

[0011] EP-A-0857776 und EP-A-1 088 045 offenbaren Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zugabe von Ethylen-Copolymeren und Alkylphenol-Aldehyd-Harzen sowie gegebenenfalls weiteren, stickstoffhaltigen Paraffindispersgatoren.

[0012] Schließlich offenbart JP-A-61 181892 partiell mit Fettsäuren veresterte alkoxylierte Polyole, die als Kaltfließverbesserer für eine Vielzahl von Brennstoffölen eingesetzt werden.

[0013] Die oben beschriebene fließverbessernde und/oder paraffindispersgierende Wirkung der bekannten Paraffindispersgatoren ist nicht immer ausreichend, so daß sich bei Abkühlung der Öle teilweise große Paraffinkristalle bilden, die zu Filterverstopfungen führen und auf Grund ihrer höheren Dichte im Laufe der Zeit sedimentieren und somit zur Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern führen. Probleme treten vor allem bei der Additivierung von paraffinreichen und eng geschnittenen Destillationsschnitten mit Siedebereichen von 20 - 90 Vol-% kleiner 120°C , insbesondere kleiner 100°C auf. Besonders problematisch ist die Situation bei schwefelarmen Winterqualitäten mit Cloud Points unterhalb -5°C ; hier läßt sich durch den Zusatz bekannter Additive oftmals keine ausreichende Paraffindispersgierung erzielen.

[0014] Es bestand daher die Aufgabe, die Fließfähigkeit, und insbesondere die Paraffindispersgierung bei Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten durch den Zusatz geeigneter Additive zu verbessern.

[0015] Überraschend wurde nun gefunden, dass ein Additiv, das neben polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgatoren auch bestimmte Ester alkoxilierter Polyole enthält, einen besonders guten Kaltfließverbesserer für schwefelarme Brennstofföle darstellt.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind somit Additive für Mitteldestillate mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend mindestens einen Fettsäureester alkoxilierter Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen (A) und mindestens einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator (D), wobei der Fettsäureester eine OH-Zahl von weniger als 15 mg KOH/g aufweist.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mitteldestillate mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, die ein Additiv enthalten, welches mindestens einen Fettsäureester alkoxilierter Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen (A) und mindestens einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator (D) enthält, wobei der Fettsäureester eine OH-Zahl von weniger als 15 mg KOH/g aufweist.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Additivs, enthaltend mindestens einen Fettsäureester alkoxilierter Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen (A) und mindestens einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator (D), wobei der Fettsäureester eine OH-Zahl von weniger als 15 mg KOH/g aufweist zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften und Paraffindispersgierung von Mitteldestillaten mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Mitteldestillaten mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, indem man den Mitteldestillaten ein Additiv, enthaltend mindestens einen Fettsäureester alkoxilierter Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen (A) und mindestens einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator (D), wobei der Fettsäureester eine OH-Zahl von weniger als 15 mg KOH/g aufweist zusetzt.

[0020] Die Ester (A) leiten sich von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen ab, insbesondere von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten wie z.B. Polyglycerin. Die Polyole sind im allgemeinen mit 1 bis 100 mol Alkylenoxid, bevorzugt 3 bis 70, insbesondere 5 bis 50 mol Alkylenoxid pro mol Polyol umgesetzt. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Alkoxylierung erfolgt nach bekannten Verfahren.

[0021] Die für die Veresterung der alkoxylierten Polyole geeigneten Fettsäuren haben vorzugsweise 8 bis 50, insbesondere 12 bis 30, speziell 16 bis 26 C-Atome. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein, Ricinolsäure, sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen. Bevorzugte Fettsäuremischungen enthalten mehr als 50% Fettsäuren mit mindestens 20 C-Atomen. Bevorzugt enthalten weniger als 50 % der zur Veresterung verwendeten Fettsäuren Doppelbindungen, insbesondere weniger als 10 %; speziell sind sie weitestgehend gesättigt. Unter weitestgehend gesättigt soll hier eine Iodzahl der verwendeten Fettsäure von bis zu 5 g I pro 100 g Fettsäure verstanden werden. Die Veresterung kann auch ausgehend von reaktiven Derivaten der Fettsäuren wie Estern mit niederen Alkoholen (z.B. Methyl- oder Ethylester) oder Anhydriden erfolgen.

[0022] Zur Veresterung der alkoxylierten Polyole können auch Gemische obiger Fettsäuren mit fettlöslichen, mehrwertigen Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete mehrwertige Carbonsäuren sind Dimerfettsäuren, Alkenylbernsteinsäuren und aromatische Polycarbonsäuren sowie deren Derivate wie Anhydride und C₁- bis C₅-Ester. Bevorzugt sind Alkenylbernsteinsäuren und deren Derivate mit Alkylresten mit 8 bis 200, insbesondere 10 bis 50 C-Atomen. Beispiele sind Dodeceny-, Octadeceny- und Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt werden die mehrwertigen Carbonsäuren dabei zu untergeordneten Anteilen von bis zu 30 Mol-%, bevorzugt 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 2 bis 10 Mol-% eingesetzt.

[0023] Ester und Fettsäure werden für die Veresterung bezogen auf den Gehalt an Hydroxylgruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits im Verhältnis 1,5:1 bis 1:1,5 eingesetzt, bevorzugt 1,1:1 bis 1:1,1, insbesondere equimolar. Die paraffindispersgierende Wirkung ist besonders ausgeprägt, wenn mit einem Säureüberschuß von bis zu 20 Mol-%, speziell bis zu 10 Mol-%, insbesondere bis zu 5 Mol-% gearbeitet wird.

[0024] Die Veresterung wird nach üblichen Verfahren durchgeführt. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung von Polyolalkoxyolat mit Fettsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. para-Toluolsulfonsäure, C₂- bis C₅₀-Alkylbenzol-sulfonsäuren, Methansulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern. Die Abtrennung des Reaktionswassers kann destillativ durch Direktkondensation oder bevorzugt mittels azeotroper Destillation in Anwesenheit organischer Lösemittel, insbesondere aromatischer Lösemittel wie Toluol, Xylol oder auch höher siedender Gemische wie ® Shellsol A, Shellsol B, Shellsol AB oder Solvent Naphtha erfolgen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt vollständig, d.h. für die Veresterung werden 1,0 bis 1,5 mol Fettsäure pro mol Hydroxylgruppen eingesetzt. Die Säurezahl der Ester liegt unter 15 mg KOH/g, bevorzugt unter 10 mg KOH/g speziell unter 5 mg KOH/g.

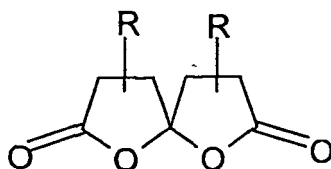
[0025] Bei den im erfindungsgemäßen Additiv enthaltenen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgatoren (D) handelt es sich um niedermolekulare oder polymere, öllösliche Stickstoffverbindungen, z.B. Aminsalze, Amide und/oder Imide, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit alipha-

tischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocsfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobislactonen mit Aminen und Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole. Im folgenden werden einige geeignete Paraffindispersatoren (D) aufgeführt.

[0026] Die nachfolgend genannten Paraffindispersatoren (D) 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 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -Alkenyl, insbesondere $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(\text{A-O})_x\text{-E}$ oder $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$ bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl oder $-(\text{A-O})_x$ bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:

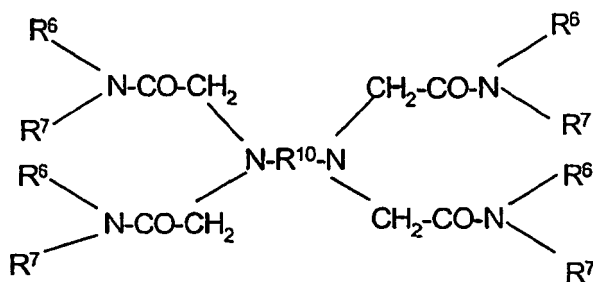


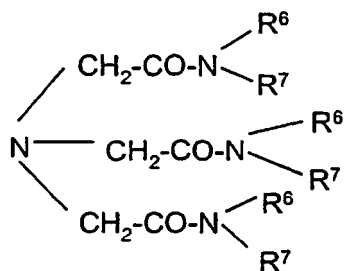
1. Umsetzungsprodukte von Alkenyl-spirobis-lactonen der Formel



wobei R jeweils $\text{C}_8\text{-C}_{200}$ -Alkenyl bedeutet, mit Aminen der Formel $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$. Geeignete Umsetzungsprodukte sind in EP-A-0 413 279 aufgeführt. Je nach Reaktionsbedingung erhält man bei der Umsetzung von Verbindungen der Formel mit den Aminen Amide oder Amid-Ammoniumsalze.

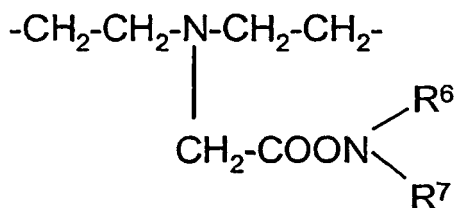
2. Amide bzw. Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren mit sekundären Aminen der Formeln



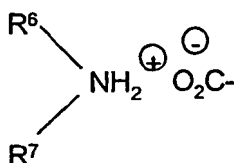


in denen

R¹⁰ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel



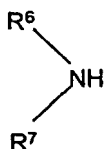
in der R⁶ und R⁷ insbesondere Alkylreste mit 10 bis 30, bevorzugt 14 bis 24 C-Atomen bedeuten, wobei die Amidstrukturen auch zum Teil oder vollständig in Form der Ammoniumsalzstruktur der Formel



vorliegen können.

Die Amide bzw. Amid-Ammoniumsalze bzw. Ammoniumsalze z.B. der 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.

Als Amine der Formel



kommen insbesondere Dialkylamine in Betracht, in denen R⁶, R⁷ einen geradkettigen Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 14 bis 24 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Im einzelnen seien Dioleylamin, Dipalmitamin, Dikokosfettamin und Dibehenylamin und vorzugsweise Ditalgfettamin genannt.

3. Quartäre Ammoniumsalze der Formel

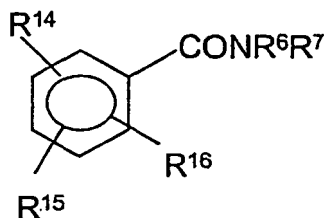


wobei R^6 , R^7 , R^8 die oben gegebene Bedeutung haben und R^{11} für C_1 - C_{30} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{30} -Alkenyl, bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkenyl, Benzyl oder einen Rest der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_n-R^{12}$ steht, wobei R^{12} Wasserstoff oder ein Fettsäurerest der Formel $C(O)-R^{13}$ 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.

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-Methyltriethanolammoniumtrilaurylestermethosulfat, N-Methyltriethanolammoniumtristearylestermethosulfat und deren Mischungen.

4. Verbindungen der Formel



in denen

R^{14} für $CONR^6R^7$ oder $CO_2^- \cdot H_2NR^6R^7$ steht,

R^{15} und R^{16} für H, $CONR^{17}_2$, CO_2R^{17} oder $OCOR^{17}$, $-OR^{17}$, $-R^{17}$ oder $-NCOR^{17}$ stehen, und

R^{17} Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl ist und mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist.

Bevorzugte Carbonsäuren bzw. Säurederivate sind Phthalsäure(anhydrid), Trimellit, Pyromellitsäure(dianhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexan-dicarbonsäure(anhydrid), Maleinsäure(anhydrid), Alkenylbernsteinsäure(anhydrid). Die Formulierung (anhydrid) bedeutet, dass auch die Anhydride der genannten Säuren bevorzugte Säurederivate sind.

Wenn die Verbindungen obiger Formel Amide oder Aminsalze sind, sind sie vorzugsweise von einem sekundären Amin, das eine Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltende Gruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält, erhalten.

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

Des weiteren sind Polymere geeignet, die mindestens eine Amid-, Imid- oder Ammoniumgruppe direkt an das Gerüst des Polymers gebunden enthalten, wobei die Amid-, Imid- 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.

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, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid) geeignet.

Carbonsäuren werden vorzugsweise mit 0,1 bis 1,5 mol, insbesondere 0,5 bis 1,2 mol Amin pro Säuregruppe, Carbonsäureanhydride vorzugsweise mit 0,1 bis 2,5, insbesondere 0,5 bis 2,2 mol Amin pro Säureanhydridgruppe

umgesetzt, wobei je nach Reaktionsbedingungen Amide, Ammoniumsalze, Amid-Ammoniumsalze oder Imide entstehen. So ergeben Copolymere, die ungesättigte Carbonsäureanhydride enthalten, bei der Umsetzung mit einem sekundären Amin auf Grund der Reaktion mit der Anhydridgruppe zur Hälfte Amid und zur Hälfte Aminsalze. Durch Erhitzen kann unter Bildung des Diamids Wasser abgespalten werden.

Besonders geeignete Beispiele amidgruppenhaltiger Polymere zur erfindungsgemäßen Verwendung sind:

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

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

In den oben genannten Beispielen geeigneter Polymere wird das gewünschte Amid durch Umsetzung des Polymers, das Anhydridgruppen enthält, mit einem sekundären Amin der Formel HNR^6R^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.

Es ist wesentlich, dass das Polymer, das mindestens zwei Amidgruppen enthält, mindestens eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält. Diese langkettige Gruppe, die eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe sein kann, kann über das Stickstoffatom der Amidgruppe gebunden vorliegen.

Die dafür geeigneten Amine können durch die Formel $\text{R}^6\text{R}^7\text{NH}$ und die Polyamine durch $\text{R}^6\text{NH}[\text{R}^{19}\text{NH}]_x\text{R}^7$ wiedergegeben werden, wobei 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 R^6 und R^7 mindestens 10 Kohlenstoffatome, beispielsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome, zum Beispiel Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl.

Beispiele geeigneter sekundärer Amine sind Dioctylamin und solche, die Alkylgruppen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthalten, beispielsweise Didecylamin, Didodecylamin, Dicocosamin (d.h. gemischte C_{12} - C_{14} -Amine), Dioctadecylamin, Hexadecyloctadecylamin, Di-(hydriertes Talg)-Amin (annähernd 4 Gew.-% $n\text{-C}_{14}$ -Alkyl, 30 Gew.-% $n\text{-C}_{10}$ -Alkyl, 60 Gew.-% $n\text{-C}_{18}$ -Alkyl, der Rest ist ungesättigt). Beispiele geeigneter Polyamine sind N-Octadecylpropandiamin, N,N'-Dioctadecylpropandiamin, N-Tetradecylbutandiamin und N,N'-Dihexadecylhexandiamin. N-Cocospropylendiamin ($\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -Alkylpropylen-diamin), N-Talgpropylendiamin ($\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$ -Alkylpropylendiamin).

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

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

Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Copolymere von z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, 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, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Ethylen, Propylen, n-Butylen, Diisobutylen, Decen, Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Octadecen. Bevorzugt sind Styrol und Isobuten, besonders bevorzugt ist Styrol.

Als Polymere seien beispielsweise im einzelnen genannt: Polymaleinsäure, ein 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 Polymeren betragen im allgemeinen 500 g/mol bis 20 000 g/mol, bevorzugt 700 bis 2000 g/mol.

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

Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen in Form des Dicarbonsäureanhydrids mit Aminen zu den entsprechenden Amidgruppen 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 C₁-C₂₆-Alkylketten und aus 5 bis 90 Mol-% einer oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wobei das Copolymere weitgehend mit einem oder mehreren primären oder sekundären Aminen zum Monoamid oder Amid/Ammoniumsalz der Dicarbonsäure umgesetzt ist.

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

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

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

Als Amine kommen Verbindungen der Formel HNR⁶R⁷ in Betracht.

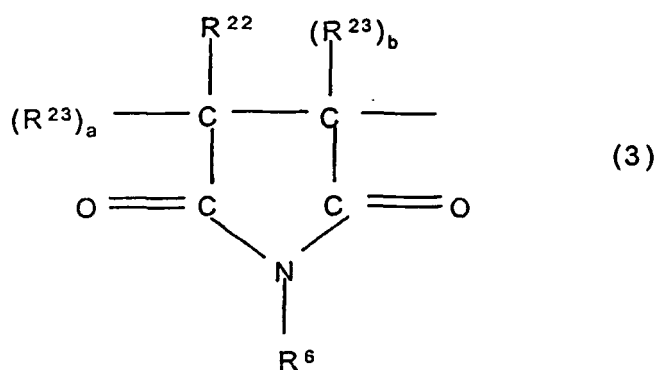
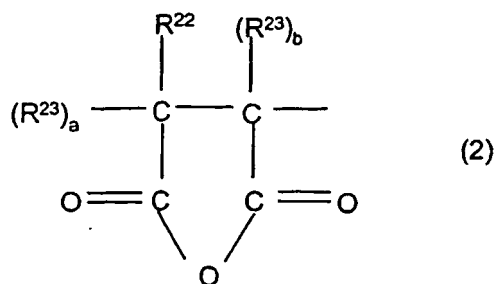
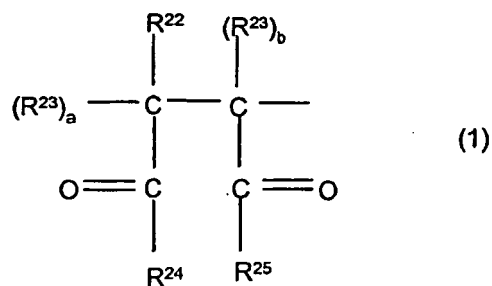
In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäuren in Form der Anhydride, soweit verfügbar, bei der Copolymerisation einzusetzen, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, da die Anhydride in der Regel besser mit den (Meth)acrylaten copolymerisieren.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

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

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

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

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



wobei

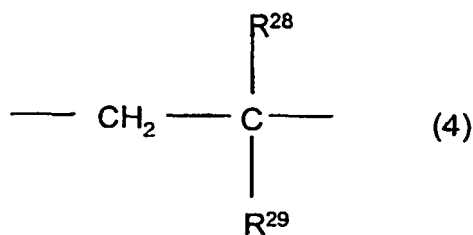
R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

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

R^{24} und R^{25} gleich oder verschieden sind und für die Gruppen $-\text{NHR}^6$,

$\text{N}(\text{R}^6)_2$ und/oder $-\text{OR}^{27}$ stehen, und R^{27} für ein Kation der Formel $\text{H}_2\text{N}(\text{R}^6)_2$ oder H_3NR^6 steht,

19 - 80 Mol-%, bevorzugt 39-60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 4

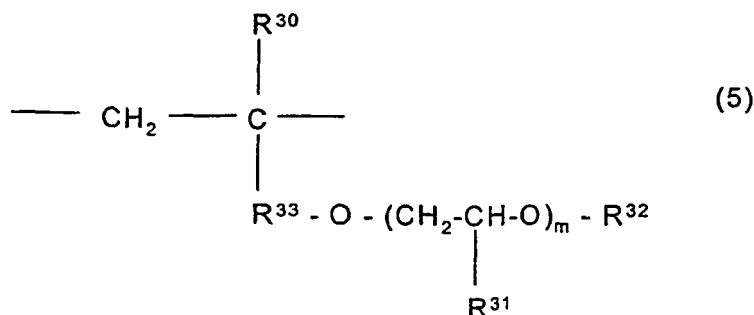


worin

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

R²⁹ C₆-C₆₀-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl bedeuten und

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



worin

R³⁰ Wasserstoff oder Methyl,

R³¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R³³ C₁-C₄-Alkylen,

m eine Zahl von 1 bis 100,

R³² C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₈-Aryl oder -C(O)-R³⁴, wobei

R³⁴ C₁-C₄₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₈-Aryl, enthalten.

Die vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste können gegebenenfalls substituiert sein. Geeignete Substituenten der Alkyl- und Arylreste sind beispielsweise (C₁-C₆)-Alkyl, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und (C₁-C₆)-Alkoxy.

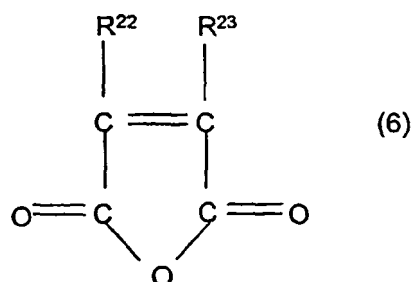
Alkyl steht hier für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest. Im einzelnen seien genannt: n-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Dodeceny, Tetrapropenyl, Tetradecenyl, Pentapropenyl, Hexadecenyl, Octadecenyl und Eicosanyl oder Mischungen,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

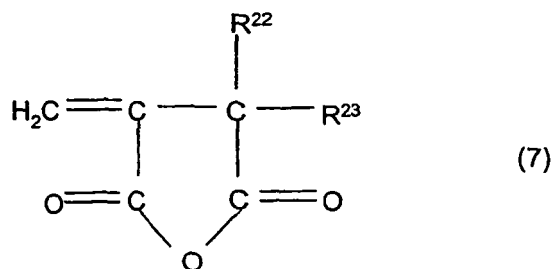
Cycloalkyl steht hier für einen cyclischen aliphatischen Rest mit 5 - 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

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

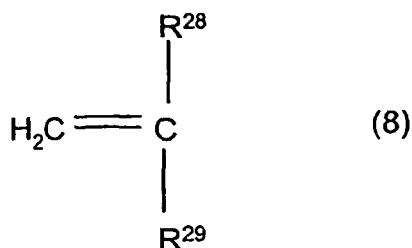
Die Terpolymere bestehen aus den bivalenten Struktureinheiten der Formeln 1 und 3 sowie 4 und 5 und ggf. 2. Sie enthalten lediglich noch in an sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung, Inhibierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen.

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



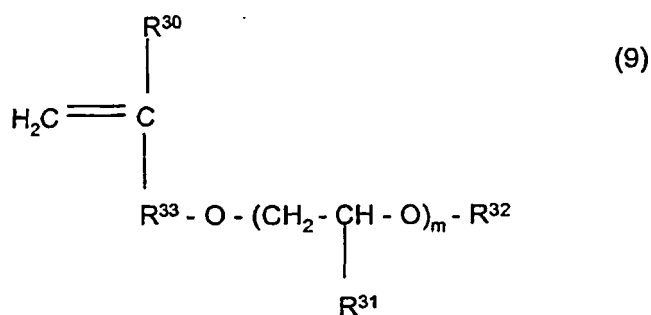


wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, ab.
Die Struktureinheiten der Formel 4 leiten sich von den α,β -ungesättigten Verbindungen der Formel 8 ab.



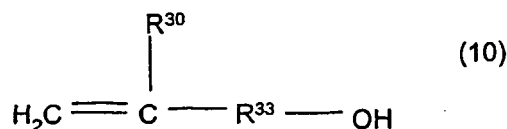
Beispielhaft seien die folgenden α,β -ungesättigten Olefine genannt: Styrol, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Diisobutylen und α -Olefine, wie Decen, Dodecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Octadecen, C_{20} - α -Olefin, C_{24} - α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

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



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

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

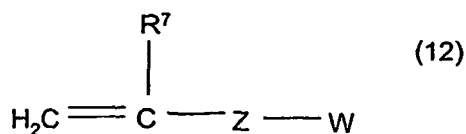


herstellen. Solche polymerisierbaren niederen ungesättigten Alkohole sind z.B. Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, wie 3-Buten-1-ol und 1-Buten-3-ol oder Methylbutenole, wie 2-Methyl-3-buten-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol und 3-Methyl-3-buten-1-ol. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid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

Eine nachfolgende Veretherung dieser Polyoxyalkylenether zu Verbindungen der Formel 9 mit $\text{R}^{32} = \text{C}_1\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}$, 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 α -Olefinoxide, bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole der Formel 11



worin R^{32} gleich $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{20}\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Aryl}$, nach bekannten Verfahren anlagert und mit polymerisierbaren niederen, ungesättigten Halogeniden der Formel 12



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 ($\text{R}^{32} = -\text{C}(\text{O})-\text{R}^{34}$) erfolgt durch Umsetzung mit gängigen Veresterungsmitteln, wie Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoholen}$. Bevorzugt werden die Halogenide und Anhydride von $\text{C}_1\text{-C}_{40}\text{-Alkyl}$ -, $\text{C}_5\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$ - oder $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylcarbonsäuren}$ verwendet. Die Veresterung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise 10 bis 100°C durchgeführt.

Bei den Monomeren der Formel 9 gibt der Index m den Alkoxylierungsgrad, d.h. die Anzahl der Mole an α -Olefin an, die pro Mol der Formel 20 oder 21 angelagert werden.

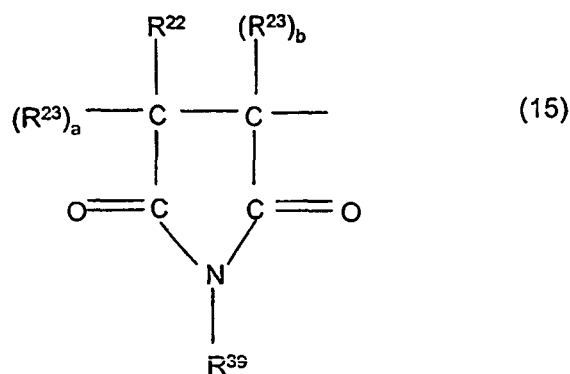
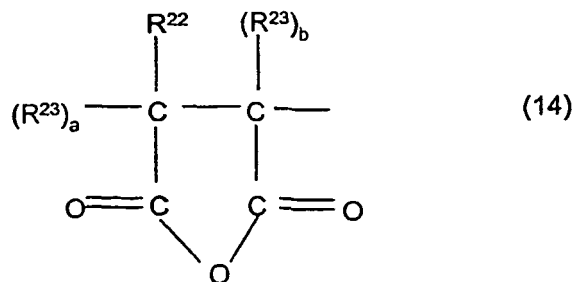
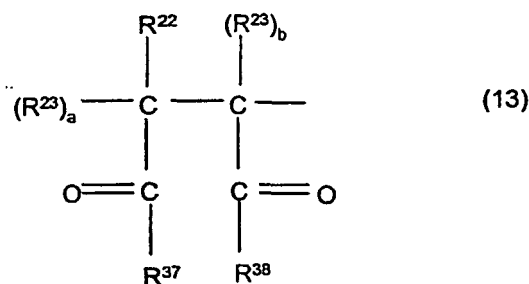
Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt:

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

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

Die Terpolymeren 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.

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



wobei

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

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

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

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

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

mit

$\text{A} = \text{Ethylen- oder Propylengruppe}$

$x = 1$ bis 50

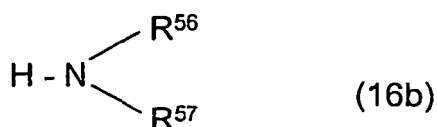
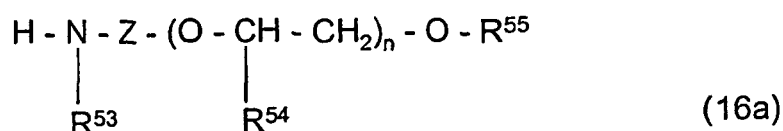
$\text{E} = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}, \text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}\text{-Aryl}$

bedeuten, und 80 - 20 Mol-%, bevorzugt 60 - 40 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 4 enthalten.

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

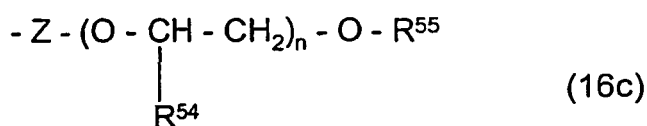
Die Struktureinheiten der Formel 4 leiten sich von den α, β -ungesättigten Olefinen der Formel 8 ab. Die vorgenannte Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste haben die gleichen Bedeutungen wie unter 8.

Die Reste R^{37} und R^{38} in Formel 13 bzw. R^{39} in Formel 15 leiten sich von Polyetheraminen oder Alkanolaminen der Formeln 16 a) und b), Aminen der Formel $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ sowie gegebenenfalls von Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ab.



Darin bedeuten

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



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

R^{55} Wasserstoff, C_1 - 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.

Zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 6 und 7 werden vorzugsweise Gemische aus mindestens 50 Gew.-% Alkylaminen der Formel $\text{HNR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ und höchstens 50 Gew.-% Polyetheraminen, Alkanolaminen der Formeln 16 a) und b) verwendet.

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.

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

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

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

Als geeignete Alkanolamine seien beispielsweise genannt:

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

Als primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt:

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

Als sekundäre Amine seien beispielsweise genannt:

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

Als Alkohole seien beispielsweise genannt:

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

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

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können den erfindungsgemäßen Additiven und Brennstoffölen, die die Bestandteile (A) und (D) enthalten, noch Ethylencopolymere (B), Alkylphenol-Aldehydharze (C) und/oder Kammpolymere zugesetzt werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind folglich auch erfindungsgemäße Brennstofföle, die Ethylencopolymere (B), Alkylphenol-Aldehydharze (C) und/oder Kammpolymere enthalten, sowie die erfindungsgemäße Verwendung von Additiven, welche Ethylencopolymere (B), Alkylphenol-Aldehydharze (C) und/oder Kammpolymere enthalten, und das entsprechende Verfahren.

[0028] Copolymer B) ist vorzugsweise ein Ethylen-Copolymerisat mit einem Ethylengehalt von 60 bis 90 Mol-% und einem Comonomergehalt von 10 bis 40 Mol-%, bevorzugt 12 bis 18 Mol-%. Geeignete Comonomere sind Vinylester aliphatischer Carbonsäuren mit 2 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester für Copolymer B) sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat und Vinylester von Neocarbonsäuren, hier insbesondere von Neononan-, Neodecan- und Neoundecansäure. Insbesondere bevorzugt sind ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, ein Ethylen-Vinylpropionat-Copolymer, ein Ethylen-Vinylacetat-Vinyloctanoat-Terpolymer, ein Ethylen-Vinylacetat-Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymer, ein Ethylen-Vinylacetat-Neononansäurevinylester-Terpolymer oder ein Ethylen-Vinylacetat-Neodecansäurevinylester-Terpolymer. Bevorzugte Acrylsäureester sind Acrylsäureester mit Alkoholresten von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 12 und speziell von 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Die Copolymere können bis zu 5 Gew.-% weiterer Comonomere enthalten. Solche Comonomere können beispielsweise Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester mit C₁- bis C₂₀-Alkylresten, Isobutylen und Olefine sein. Bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, Isobutylen, Octen und/oder Diisobutylen. Weitere geeignete Comonomere sind Olefine wie Propen, Hexen, Buten, Isobuten, Diisobutylen, 4-Methylpenten-1 und Norbornen. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen und Ethylen-Vinylacetat-4-Methylpenten-1-Terpolymerisate.

Vorzugsweise haben die Copolymere Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas.

[0029] Die Copolymere (B) sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt ist dabei die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von vorzugsweise 50 bis 400, insbesondere 100 bis 300 MPa und Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 350, insbesondere 100 bis 250°C. 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, Dilauroylperoxid, 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), 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 Monomeregemisch, eingesetzt.

[0030] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738).

[0031] Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10 - 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen;

die aus DE-A-34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

die in EP-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymere;

die aus EP-B-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer;

die in EP-B-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;

die in EP-B-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/iso-Butylvinylether-Terpolymere;

die in EP-B-0 491 225 offenbarten Mischpolymerisate des Ethylens mit Alkylcarbonsäurevinylestern;

die aus EP-B-0 493 769 bekannten Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10 - 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 - 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;

die in DE-A-196 20 118 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1 ;

die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

[0032] Die Ethylen-Copolymere können einzeln oder als Mischung verschiedenartiger Polymere eingesetzt werden.

[0033] Alkylphenol-Aldehyd-Harze (C) sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben. Die Alkylreste des o- oder p-Alkylphenols besitzen 1 - 50, bevorzugt 4 - 20, insbesondere 6 - 12 Kohlenstoffatome; bevorzugt handelt es sich um n-, iso- und tert.-Butyl, n- und iso-Pentyl, n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl sowie Tetrapropenyl, Pentapropenyl und Polyisobutenyl. Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 50 Mol% Phenoleinheiten enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden. Der aliphatische Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz besitzt 1 - 10, bevorzugt 1 - 4 Kohlenstoffatome und kann weitere funktionelle Gruppen wie Aldehyd- oder Carboxylgruppen tragen. Bevorzugt ist er Formaldehyd. Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt 400 - 10.000, bevorzugt 400 - 5000 g/mol.

[0034] Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

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

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

[0037] Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein bifunktionelles o- oder p-Alkylphenol mit 1 bis 50 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und ein aliphatischer Aldehyd mit 1 bis 10 C-Atomen miteinander umgesetzt, wobei pro Mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 Mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 Mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

[0038] Geeignete Alkylphenole sind insbesondere C₄- bis C₅₀-Alkylphenole wie beispielsweise o- oder p-Kresol, n-, sek.- und tert.-Butylphenol, n- und i-Pentylphenol, n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol, Tetradecylphenol, Hexadecylphenol, Octadecylphenol, Ei-

cosylphenol, Tripropenylphenol, Tetrapropenylphenol und Poly(isobutenyl)phenol. Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Sie sind vorzugsweise zu höchstens 7 Mol-%, insbesondere zu höchstens 3 Mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert.

[0039] Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd und Glutaraldehyd, bevorzugt ist Formaldehyd.

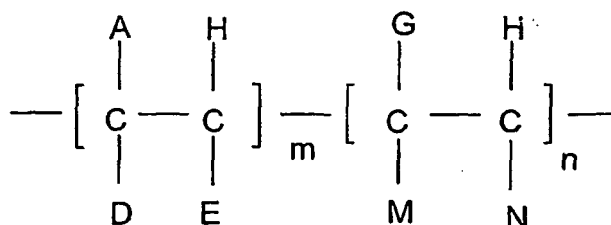
[0040] Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20 - 40 gew.-%igen wäßrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

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

[0042] Die Alkylphenolharze können anschließend gegebenenfalls durch Umsetzung mit 1 bis 10, speziell 1 bis 5 Mol Alkylenoxid wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid pro phenolischer OH-Gruppe alkoxiliert werden.

[0043] Schließlich können in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive und Mitteldestillate Kammpolymere enthalten. 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. Comblike Polymers-Structure and Properties; N.A. Plate and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆- bis C₂₄-α-Olefin und einem N-C₆- bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0044] Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

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

D H, CH₃, A oder R;

E H oder A;

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

M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;

N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;

R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;

R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

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

n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

[0045] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispersatoren, Har-

zen bzw. Kampmpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

Die erfindungsgemäßen Additivkomponenten können Mineralölen oder Mineralöldestillaten getrennt oder in Mischung zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Additivbestandteile oder aber die entsprechende Mischung vor dem Zusatz zu den Mitteldestillaten in einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel gelöst bzw. dispergiert. Die Lösung bzw. Dispersion enthält im allgemeinen 5 - 90, bevorzugt 5 - 75 Gew.-% des Additivs bzw. Additivgemischs.

[0046] Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind dabei aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylo!, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol, ® ISOPAR- und ® Shellsol D-Typen. Gegebenenfalls können auch polare Lösungsvermittler wie 2-Ethylhexanol, Decanol, iso-Decanol oder iso-Tridecanol zugesetzt werden.

[0047] Durch die erfindungsgemäßen Additive in ihren Kälteeigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Additive, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat.

[0048] Die erfindungsgemäßen Additive sind insbesondere geeignet, die Kaltfließigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Gleichzeitig verbessern sie unterhalb des Cloud Points die Dispergierung der ausgefallenen Paraffine. Sie 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. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in schwefelarmen Mitteldestillaten verwendet, die 350 ppm Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 200 ppm Schwefel und insbesondere weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. Die erfindungsgemäßen Additive werden weiterhin vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95 %-Destillationspunkte unter 365°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen und neben hohen Gehalten an Paraffinen mit 18 bis 24 C-Atomen nur geringe Anteile an Paraffinen mit Kettenlängen von 24 und mehr C-Atomen enthalten. Sie können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

[0049] Die Mineralöle bzw. Mineralöldestillate können auch noch weitere übliche Zusatzstoffe wie beispielsweise Entwachsungshilfsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additive, Schlamminhibitoren, Cetanzahlverbesserer, Detergenzadditive, Dehazer, Leitfähigkeitsverbesserer oder Farbstoffe enthalten.

Beispiele

[0050] Es wurden folgende Ester A) als 50 % ige Lösung in aromatischem Lösemittel eingesetzt (EO steht für Ethylenoxid; PO steht für Propylenoxid):

Tabelle 1: Charakterisierung der verwendeten Ester (Bestandteil A)

Additiv	Polyol	Alkoxilierung	Hauptbestandteile der Fettsäuren			Säurezahl [mg KOH/g]	OH-Zahl [mg KOH/g]
			C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂		
A1	Glycerin	22 mol EO	2	7	88	7	13
A2	Glycerin	22 mol EO	95 %			5	4
A3	Glycerin	22 mol EO	37	10	48	1	2
A4	Glycerin	16 mol PO	37	10	48	7	9
A5	Glycerin	16 mol PO	2	7	88	5	7
A6	Glycerin	24 mol PO	37	10	48	8	11
A7	Glycerin	10 mol EO	2	7	88	7	9
A8	Glycerin	30 mol EO	2	7	88	2	4
A9	Glycerin	40 mol EO	2	7	88	12	10
A10	Glycerin	20 mol EO	36	36	24	13	13
A11	Glycerin	20 mol EO	2	7	88	0,5	11
A12	Glycerin	15 mol EO	2	7	88	5	7
A13 (V)	Ethylenglykol	13 mol EO	37	10	48	0,9	4
A14 (V)	Glycerin	-	2	7	88	0,2	4

EP 1 451 271 B1

(fortgesetzt)

Additiv	Polyol	Alkoxilierung	Hauptbestandteile der Fettsäuren			Säurezahl [mg KOH/g]	OH-Zahl [mg KOH/g]
			C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂		
A15	Mit Mischung aus Behensäure (2% C ₁₈ , 7 % C ₂₀ , 88% C ₂₂) und 10 mol-% Poly (isobutenylbernsteinsäureanhydrid (MW 1000 g/mol) verestertes Glycerinethoxilat (20 mol EO)						

[0051] Charakterisierung der als Fließverbesserer eingesetzten Ethylen-Copolymere (Bestandteil B)). Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219/B mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV20) mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140°C.

Additiv Nr.	Comonomere (neben Ethylen)	V ₁₄₀
B 1)	32 Gew.-% Vinylacetat	125 mPas
B 2)	31 Gew.-% Vinylacetat + 8 Gew.-% Neodecansäurevinylester	110 mPas
B 3)	Mischung der Copolymere B1) und B2) im Verhältnis 1:5	

[0052] Die Additive werden zur Verbesserung der Handhabbarkeit als 50 %ige Lösungen in Solvent Naphtha bzw. Kerosin eingesetzt.

[0053] Charakterisierung der verwendeten Alkylphenol-Aldehydharze (Bestandteil C))

- C 1) Nonylphenol-Formaldehydharz
- C 2) Dodecylphenol-Formaldehydharz
- C 3) C_{20/24}-Alkylphenol-Formaldehydharz

[0054] Charakterisierung der verwendeten Paraffindispersatoren (Bestandteil D))

- D 1) Umsetzungsprodukt eines Dodeceny-Spirobis lactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgfettamin
- D 2) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C₁₄/C₁₆-α-Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin.

Charakterisierung der Testöle:

[0055] Die Bestimmung der Siedekennndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 2: Kennndaten der Testöle

	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4
Siedebeginn [°C]	169	200	174	241
20 % [°C]	211	251	209	256
90 % [°C]	327	342	327	321
95 % [°C]	344	354	345	341
Cloud Point [°C]	-9,0	-4,2	-6,7	-8,2
CFPP [°C]	-10	-6	-8	-10
Schwefelgehalt	33 ppm	35 ppm	210 ppm	45 ppm

Wirksamkeit der Additive

[0056] In Tabelle 4 wird die im Vergleich zum Stand der Technik überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Ethylen-Copolymeren für Mineralöle und Mineralöldestillate an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) in beschrieben.

EP 1 451 271 B1

Die Paraffindispersierung in Mitteldestillaten wurde wie folgt im Kurzsedimenttest bestimmt:

150 ml der mit den in der Tabelle angegebenen Additivkomponenten versetzten Mitteldestillate wurden in 200 ml-Meßzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge bei gleichzeitig homogen trüber Ölphase bzw. ein großes Sedimentvolumen bei klarer Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung. Zusätzlich wurden die unteren 20 Vol.-% isoliert und der Cloud Point gemäß ISO 3015 bestimmt. Eine nur geringe Abweichung des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

Tabelle 3: CFPP-Wirksamkeit in Testöl 1

Die CFPP-Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Ester A wurde in Kombination mit gleichen Mengen C und D in Testöl 1 wie folgt gemessen:						
	A	C	D	B3 in ppm		
				50	75	100
Beispiel 1	50 ppm A1	50 ppm C1	50 ppm D2	-29	-31	-30
Beispiel 2	50 ppm A11	50 ppm C2	50 ppm D1	-27	-30	-30
Beispiel 3	50 ppm A7	50 ppm C1	50 ppm D2	-17	-28	-29
Beispiel 4	50 ppm A12	50 ppm C1	50 ppm D2	-19	-31	-29
Beispiel 5	50 ppm A8	50 ppm C1	50 ppm D2	-21	-29	-29
Beispiel 6	50 ppm A9	50 ppm C1	50 ppm D2	-18	-24	-29
Beispiel 7	50 ppm A2	50 ppm C1	50 ppm D2	-26	-29	-28
Beispiel 8	50 ppm A3	50 ppm C1	50 ppm D2	-30	-27	-30
Beispiel 9	50 ppm A5	50 ppm C1	50 ppm D2	-22	-29	-30
Beispiel 10	50 ppm A10	50 ppm C1	50 ppm D2	-19	-30	-29
Beispiel 11	50 ppm A6	50 ppm C1	50 ppm D2	-16	-26	-29
Beispiel 12	50 ppm A15	50 ppm C1	50 ppm D2	-28	-30	-31
Beispiel 13	50 ppm A13	50 ppm C1	50 ppm D2	-14	-22	-28
Beispiel 14 (Vergleich)	-	75 ppm C1	75 ppm D2	-12	-17	-21

Tabelle 4: CFPP-Wirksamkeit in Testöl 2

Die Additivbestandteile A wurden mit 5 Teilen B2) gemischt und auf ihre CFPP-Wirksamkeit in Testöl 2 geprüft.				
	Bestandteil A	CFPP [°C]		
		100 ppm	200 ppm	300 ppm
Beispiel 15 (Vergleich)	A1	-11	-20	-21
Beispiel 16 (Vergleich)	A2	-11	-22	-23
Beispiel 17 (Vergleich)	A3	-10	-20	-22
Beispiel 18 (Vergleich)	A4	-10	-18	-23
Beispiel 19 (Vergleich)	A13	-8	-10	-17
Beispiel 20 (Vergleich)	-	-6	-8	-9

EP 1 451 271 B1

Tabelle 5: CFPP- und Dispergierwirkung in Testöl 3

Für die Dispergiertests in Testöl 3 wurden in allen Messungen zusätzlich 200 ppm des Additivs B1) zudosiert.

	Additive		Testöl 3 (CP -6,7°C)			
	A	C	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CFPP [°C]	CP _{KS} [°C]
Beispiel 21 (V)	100 ppm A1	50 ppm C1	0	trüb	-23	-5,9
Beispiel 22 (V)	100 ppm A1	50 ppm C2	7	trüb	-24	-3,3
Beispiel 23 (V)	100 ppm A2	50 ppm C2	10	trüb	-21	-2,4
Beispiel 24 (V)	100 ppm A1	50 ppm C3	20	wolkig	-21	-0,8
Beispiel 25 (V)	50 ppm A2	100 ppm C1	20	wolkig	-26	-1,4
Beispiel 26 (V)	100 ppm A3	50 ppm C1	10	trüb	-28	-1,4
Beispiel 27 (V)	50 ppm A3	100 ppm C1	0	trüb	-28	-5,3
Beispiel 28 (V)	100 ppm A4	100 ppm C1	7	trüb	-21	-3,6
Beispiel 29 (V)	50 ppm A4	100 ppm C1	13	trüb	-27	-2,0
Beispiel 30 (V)	100 ppm A5	50 ppm C1	3	trüb	-22	-6,1
Beispiel 31 (V)	50 ppm A5	100 ppm C1	15	trüb	-22	-2,0
Beispiel 32 (V)	100 ppm A6	50 ppm C1	20	wolkig	-23	-1,6
Beispiel 33 (V)	50 ppm A6	100 ppm C1	3	trüb	-21	-4,4
Beispiel 34 (V)	100 ppm A15	50 ppm C1	0	trüb	-25	-6,2
Beispiel 35 (V)	100 ppm A14	50 ppm C1	16	klar	-18	+3,0
Beispiel 36 (V)	150 ppm A1	—	20	klar	-20	+3,4
Beispiel 37 (V)	150 ppm A2	—	20	klar	-19	+3,2
Beispiel 38 (V)	—	150 ppm C1	10	wolkig	-20	+0,1
Beispiel 39 (V)	—	—	25	klar	-19	+3,6

Tabelle 6: CFPP- und Dispergierwirkung in Testöl 4

Für die Dispergiertests in Testöl 4 wurden in allen Messungen zusätzlich 200 ppm des Additivs B1 zudosiert.

	Additive		Testöl 4 (CP -8,2°C)			
	A	C	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CFPP [°C]	CP _{KS} [°C]
Beispiel 40 (V)	100 ppm A1	100 ppm C1	0	trüb	-24	-6,3
Beispiel 41 (V)	100 ppm A1	100 ppm C1	0	trüb	-24	-7,5
Beispiel 42 (V)	50 ppm A3	100 ppm C1	0	trüb	-24	-5,4
Beispiel 43 (V)	50 ppm A3	100 ppm C1	0	trüb	-28	-5,3
Beispiel 44 (V)	100 ppm A5	50 ppm C1	50	wolkig	-23	-3,3
Beispiel 45 (V)	100 ppm A5	100 ppm C1	0	trüb	-23	-5,5
Beispiel 46 (V)	50 ppm A5	100 ppm C1	70	wolkig	-24	-4,3
Beispiel 47 (V)	100 ppm A14	50 ppm C1	16	klar	-18	-1,1
Beispiel 48 (V)	150 ppm A1	—	20	klar	-21	+2,4
Beispiel 49 (V)	—	150 ppm C1	35	wolkig	-20	+1,2
Beispiel 50 (V)	—	—	20	klar	-18	+2,6

Tabelle 7: CFPP- und Dispergierwirkung in Testöl 1

Für die Dispergiertests in Testöl 1 wurden in allen Messungen zusätzlich 75 ppm des Additivs B3 zudosiert							
	A	Additive C	D	Sediment [Vol.-%]	Testöl 1 (CP -9,0°C) Aussehen Ölphase	CFPP [°C]	CP _{KS} [°C]
Beispiel 51	50 ppm A1	50 ppm C1	50 ppm D2	0	trüb	-29	-7,2
Beispiel 52	80 ppm A1	90 ppm C1	90 ppm D2	0	trüb	-30	-8,0
Beispiel 53	50 ppm A2	50 ppm C1	50 ppm D2	0	trüb	-27	-7,4
Beispiel 54	50 ppm A3	50 ppm C1	50 ppm D2	0	trüb	-29	-6,7
Beispiel 55	50 ppm A4	50 ppm C1	50 ppm D2	0,5	trüb	-28	-6,0
Beispiel 56	50 ppm A6	50 ppm C1	50 ppm D2	0,5	trüb	-28	-6,7
Beispiel 57 (V)	100 ppm A1	50 ppm C1	—	0,3	trüb	-24	-6,7
Beispiel 58	150 ppm A2	—	50 ppm D2	10	wolkig	-24	-0,5
Beispiel 59 (V)	—	50 ppm C1	100 ppm D2	2	trüb	-25	-4,5
Beispiel 60 (V)	—	—	—	25	klar	-21	2,2

Patentansprüche

- Additive für Mitteldestillate mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend mindestens einen Fettsäureester alkoxylierter Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen (A) und mindestens einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator (D), wobei der Fettsäureester eine OH-Zahl von weniger als 15 mg KOH/g aufweist.
- Additive gemäß Anspruch 1, worin sich das alkoxylierte Polyol (A) von einem mit 1 bis 100 mol Alkylenoxid umgesetzten Polyol mit drei oder mehr OH-Gruppen ableitet.
- Additive gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin das alkoxylierte Polyol (A) mit einer Fettsäure mit 8 bis 50 C-Atomen verestert ist.
- Additive gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das alkoxylierte Polyol (A) mit einer Mischung aus mindestens einer Fettsäure mit 8 bis 50 C-Atomen und mindestens einer fettlöslichen, mehrwertigen Carbonsäure verestert ist.
- Additive gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin sich das alkoxylierte Polyol (A) von Glycerin ableitet.
- Additive gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin als polarer stickstoffhaltiger Paraffindispersgator eine niedermolekulare oder polymere, öllösliche Stickstoffverbindung, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhältlich ist, enthalten ist.
- Additive gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin als polarer stickstoffhaltiger Paraffindispersgator ein Aminsalt und/oder Amid sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen enthalten ist.
- Additive gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin zusätzlich mindestens ein Ethylencopolymer (B) enthalten ist.
- Additive gemäß Anspruch 8, worin das Ethylencopolymer (B) mindestens einen ungesättigten Vinylester einer

aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 15 C-Atomen enthält.

10. Additive gemäß Anspruch 8 und/oder 9, worin das Ethylencopolymer (B) neben Ethylen 10 bis 40 mol-% Comonomere enthält.
11. Additive gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin zusätzlich mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz (C) enthalten ist.
12. Additive gemäß Anspruch 11, worin die Alkylreste des Alkylphenol-Aldehydharzes (C) 1 bis 50 C-Atome besitzen.
13. Additive gemäß Anspruch 11 und/oder 12, worin sich das Alkylphenol-Aldehydharz (C) von mindestens einem Aldehyd mit 1 bis 10 C-Atomen ableitet.
14. Dispersion eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 in einem organischen Löse- oder Dispergiermittel, enthaltend 5 bis 90 Gew.-% des Additivs.
15. Mitteldestillate mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt, die ein Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthalten.
16. Verwendung eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften und Paraffindispersierung von Mitteldestillaten mit maximal 0,05 Gew.-% Schwefelgehalt.

Claims

1. An additive for middle distillates having a maximum sulfur content of 0.05% by weight, comprising at least one fatty ester of alkoxyated polyols having at least 3 OH groups (A) and at least one polar nitrogen-containing paraffin dispersant (D), said fatty ester having an OH number of less than 15 mg KOH/g.
2. An additive as claimed in claim 1, wherein the alkoxyated polyol (A) is derived from a polyol having three or more OH groups which has been reacted with from 1 to 100 mol of alkylene oxide.
3. An additive as claimed in claim 1 and/or 2, wherein the alkoxyated polyol (A) has been esterified with a fatty acid having from 8 to 50 carbon atoms.
4. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the alkoxyated polyol (A) has been esterified with a mixture of at least one fatty acid having from 8 to 50 carbon atoms and at least one fat-soluble, polybasic carboxylic acid.
5. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the alkoxyated polyol (A) is derived from glycerol.
6. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the polar nitrogen-containing paraffin dispersant present is a low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which may be obtained by reacting aliphatic or aromatic amines with aliphatic or aromatic mono-, di-, tri- or tetracarboxylic acids or their anhydrides.
7. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the polar nitrogen-containing paraffin dispersant present is an amino salt and/or amide of secondary fatty amines having from 8 to 36 carbon atoms.
8. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein at least one ethylene copolymer (B) is additionally present.
9. An additive as claimed in claim 8, wherein the ethylene copolymer (B) contains at least one unsaturated vinyl ester of an aliphatic carboxylic acid having from 2 to 15 carbon atoms.
10. An additive as claimed in claim 8 and/or 9, wherein the ethylene copolymer (B), in addition to ethylene, contains from 10 to 40 mol% of comonomers.
11. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein at least one alkylphenol-aldehyde resin (C) is

additionally present.

12. An additive as claimed in claim 11, wherein the alkyl radicals of the alkylphenol-aldehyde resin (C) have from 1 to 50 carbon atoms.
13. An additive as claimed in claim 11 and/or 12, wherein the alkylphenol-aldehyde resin (C) is derived from at least one aldehyde having from 1 to 10 carbon atoms.
14. A dispersion of an additive as claimed in one or more of claims 1 to 13 in an organic solvent or dispersant, comprising from 5 to 90% by weight of the additive.
15. A middle distillate having a maximum sulfur content of 0.05% by weight, which comprises an additive as claimed in one or more of claims 1 to 13.
16. The use of an additive as claimed in one or more of claims 1 to 13 for improving the cold flow properties and paraffin dispersancy in middle distillates having a maximum sulfur content of 0.05% by weight.

Revendications

1. Additifs pour distillats moyens ayant une teneur maximale en soufre de 0,05 % en poids, contenant au moins un ester d'acides gras de polyols alcoylés ayant au moins trois groupes OH (A), et au moins un dispersant de paraffines, polaire et azoté (D), l'ester d'acides gras ayant un indice d'hydroxyle inférieur à 15 mg KOH/g.
2. Additifs selon la revendication 1, dans lesquels le polyol alcoylé (A) dérive d'un polyol, ayant réagi avec 1 à 100 moles d'oxyde d'alkylène, et ayant au moins trois groupes OH.
3. Additifs selon les revendications 1 et/ou 2, dans lesquels le polyol alcoylé (A) est estérifié avec un acide gras ayant 8 à 50 atomes de carbone.
4. Additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans lesquels le polyol alcoylé (A) est estérifié avec un mélange d'au moins un acide gras ayant 8 à 50 atomes de carbone et d'au moins un acide polycarboxylique soluble dans les graisses.
5. Additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lesquels le polyol alcoylé (A) dérive du glycérol.
6. Additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans lesquels est présent, en tant que dispersant de paraffines, polaire et azoté, un composé azoté soluble dans une huile, polaire ou à faible masse moléculaire, qui peut être obtenu par réaction d'amines aliphatiques ou aromatiques avec des acides ou des anhydrides mono-, di-, tri- ou tétracarboxyliques aliphatiques ou aromatiques.
7. Additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lesquels on a, en tant que dispersant de paraffines azoté et polaire, un sel d'amine et/ou un amide d'amines grasses secondaires ayant 8 à 36 atomes de carbone.
8. Additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans lesquels on a en outre présent au moins un copolymère de l'éthylène (B).
9. Additifs selon la revendication 8, dans lesquels le copolymère de l'éthylène (B) contient au moins un ester vinylique insaturé d'un acide carboxylique aliphatique ayant 2 à 15 atomes de carbone.
10. Additifs selon les revendications 8 et/ou 9, dans lesquels le copolymère de l'éthylène (B) contient, outre de l'éthylène, 10 à 40 % en moles de comonomères.
11. Additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans lesquels on a en outre au moins une résine d'alkylphénol-aldéhyde (C).
12. Additifs selon la revendication 11, dans lesquels les radicaux alkyle de la résine d'alkylphénol-aldéhyde (C) possèdent 1 à 50 atomes de carbone.

EP 1 451 271 B1

13. Additifs selon les revendications 11 et/ou 12, dans lesquels la résine d'alkylphénol-aldéhyde (C) dérive d'au moins un aldéhyde ayant 1 à 10 atomes de carbone.

5 **14.** Dispersion d'un additif selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 13 dans un solvant ou un dispersant organique contenant 5 à 90 % en poids de l'additif.

15. Distillats moyens ayant une teneur maximale en soufre de 0,05 % en poids, qui contiennent un additif selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 13.

10 **16.** Utilisation d'un additif selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 13 pour améliorer les propriétés d'écoulement à froid et la dispersion de paraffines de distillats moyens ayant une teneur maximale en soufre de 0,05 % en poids.

15

20

25

30

35

40

45

50

55