



(11) **EP 1 749 873 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.02.2007 Patentblatt 2007/06

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 (2006.01) C10L 10/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06013802.1**

(22) Anmeldetag: **04.07.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **28.07.2005 DE 102005035277**

(71) Anmelder: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias
55296 Harxheim (DE)**
• **Reimann, Werner
65929 Frankfurt (DE)**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Group Intellectual Property
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)**

(54) **Mineralöle mit verbesserter Leitfähigkeit und Kältefließfähigkeit**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Mineralöldestillate mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm und einer Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydhar-

zes und 0,1 bis 200 ppm mindestens einer stickstoffhaltigen Polymers enthalten.

EP 1 749 873 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylphenol-Aldehydharzen und stickstoffhaltigen Polymeren zur Verbesserung der Leitfähigkeit wasserarmer Mineralödestillate, sowie die additvierten Mineralödestillate.

[0002] Der Gehalt von Mineralödestillaten an schwefelhaltigen Verbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen muss im Zuge der sich verschärfenden Umweltgesetzgebung immer weiter abgesenkt werden. Bei den zur Herstellung spezifikationsgerechter Mineralölqualitäten eingesetzten Raffinerieprozessen werden gleichzeitig aber auch andere polare sowie aromatische Verbindungen entfernt. Oftmals wird dabei auch das Aufnahmevermögen der Öle für Wasser vermindert. Als Nebeneffekt wird dadurch die elektrische Leitfähigkeit dieser Mineralödestillate stark abgesenkt. Dadurch können elektrostatische Aufladungen, wie sie insbesondere unter hohen Fließgeschwindigkeiten, beispielsweise beim Umpumpen in Leitungen und Filtern in der Raffinerie, in der Distributionskette wie auch beim Verbraucher auftreten, nicht ausgeglichen werden. Derartige Potentialdifferenzen zwischen dem Öl und seiner Umgebung bergen aber das Risiko der Funkenentladung, die zur Selbstentzündung bzw. Explosion der leichtentzündlichen Flüssigkeiten führen kann. Daher werden solchen Ölen mit geringer elektrischer Leitfähigkeit Additive zugesetzt, die die Leitfähigkeit erhöhen und den Potentialausgleich zwischen dem Öl und seiner Umgebung erleichtern. Besonders problematisch ist dabei die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, da die Leitfähigkeit organischer Flüssigkeiten mit sinkender Temperatur abnimmt und auch die bekannten Additive die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Eine Leitfähigkeit von mehr als 50 pS/m wird allgemein als ausreichend für eine sichere Handhabung von Mineralödestillaten angesehen. Verfahren zur Bestimmung der Leitfähigkeit sind beispielsweise in DIN 51412-T02-79 und ASTM 2624 beschrieben.

[0003] Eine für vielfältige Zwecke in Mineralölen eingesetzte Verbindungsklasse sind Alkylphenolharze und deren Derivate, die durch Kondensation von Alkylresten tragenden Phenolen mit Aldehyden unter sauren bzw. basischen Bedingungen hergestellt werden können. Beispielsweise werden Alkylphenolharze als Kaltfließverbesserer, Schmierverbesserer, Oxidationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren sowie Asphaltendispersatoren und alkoxilierte Alkylphenolharze als Demulgatoren in Rohölen und Mitteldestillaten eingesetzt. Des weiteren werden Alkylphenolharze als Stabilisatoren für Jet-fuel eingesetzt. Des gleichen werden Harze aus Benzoesäureestern mit Aldehyden bzw. Ketonen als Kälteadditive für Brennstofföle eingesetzt.

[0004] Eine weitere Gruppe von Mineralöladditiven sind Polymere, die von Stickstoff enthaltenden Monomeren abgeleitete Strukturelemente enthalten und beispielsweise Brennstoffölen zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften wie Kaltfließfähigkeit, Schmierfähigkeit und auch zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zugesetzt werden können.

[0005] EP-A-1 088 045 offenbart, dass Alkylphenolharze zusammen mit öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Mitteldestillaten und der Schmierfähigkeit von schwefelarmen Brennstoffölen eingesetzt werden können.

[0006] EP-A-1 502 938 offenbart Brennstofföle mit verbesserter Leitfähigkeit, die Mischungen von polymeren Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure und Fumarsäure, die gegebenenfalls Stickstoff enthaltende Comonomere enthalten können, mit entweder einem Polysulfon und einem polymeren Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und einem aliphatischen primären Monoamin bzw. einem N-Alkyl-Alkylendiamin oder alternativ dazu mit einem öllöslichen Copolymer aus Alkylvinylmonomer und kationischem Vinylmonomer. Gemäß den Absätzen 17 bis 19 können diese Öle zusätzlich Antioxidantien wie beispielsweise BHT enthalten.

[0007] EP-A-1 274 819 offenbart Brennstofföle mit verbesserter Leitfähigkeit, die Mischungen aus einem öllöslichen Copolymer aus Alkylvinylmonomer und kationischem Vinylmonomer, einem Polysulfon und gegebenenfalls einem Polyamin bzw. dessen Sulfonsäuresalz enthalten.

[0008] EP-A-0 964 052 offenbart Copolymere des Ethylens mit stickstoffhaltigen Comonomeren als Schmierverbesserer für schwefelarme Mitteldestillate.

[0009] US-4 356 002 offenbart die Verwendung von oxalkylierten Alkylphenolharzen als Antistatika für Kohlenwasserstoffe. Mit Aminogruppen tragenden Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen führen diese zu synergistisch verbesserten Leitfähigkeiten. Die Formulierung von Additivkonzentraten aus diesen beiden Substanzklassen bereitet insofern Schwierigkeiten, als sie kaum mischbar sind und somit mehrphasige Systeme bilden.

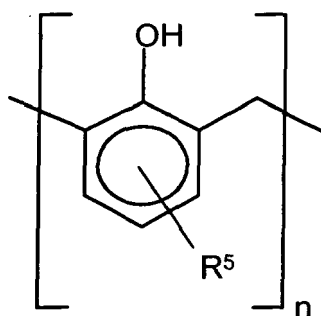
[0010] Die meisten der kommerziell eingesetzten Leitfähigkeitsverbesserer enthalten als Wirkstoffkomponente Metallionen und/oder Polysulfone. Bei letzteren handelt es sich um Copolymere aus SO_2 und Olefinen. Asche bildende wie auch schwefelhaltige Additive sind für den Einsatz in schwefelarmen Brennstoffen jedoch prinzipiell unerwünscht. Die Wirksamkeit der als weitere Additivkomponente bekannten öllöslichen Stickstoffverbindungen als Leitfähigkeitsverbesserer ist alleine unzureichend und wird, wie auch die Kombinationen dieser polaren öllöslichen Stickstoffverbindungen mit oxalkylierten Alkylphenolharzen gemäß US-4 356 002 mit abnehmendem Aromaten- und Wassergehalt der zu additivierenden Öle immer unbefriedigender. Eine nachträgliche Zugabe von Wasser führt bei solchen Ölen aber nur zur Dispersion von ungelöstem Wasser im Öl, das nicht zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit beiträgt sondern vielmehr zu erhöhter Korrosionsproblematik führt und in der Kälte die Gefahr von Eisbildung und dadurch bedingte

Verstopfungen von Förderleitungen und Filtern birgt.

[0011] Aufgabe vorliegender Erfindung war es somit, ein gegenüber dem Stand der Technik in seiner Wirksamkeit überlegenes Additiv zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöledestillaten mit niedrigem Wassergehalt, speziell von aromatenarmen Mineralöledestillaten, zu finden, das zudem eine sichere Handhabung dieser Öle auch bei niedrigen Temperaturen gewährleistet. Um bei der Verbrennung keine Rückstände zu hinterlassen sollte das Additiv aschefrei verbrennen und insbesondere keine Metalle enthalten. Darüber hinaus soll es weder Halogenide noch schwefelhaltige Verbindungen enthalten.

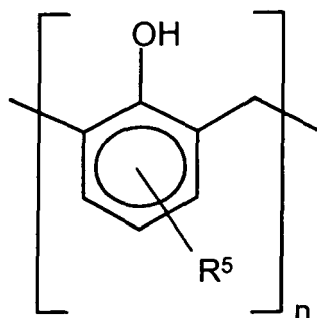
[0012] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass aromatenarme Mineralöle durch Zugabe geringer Mengen an Phenolharzen (Bestandteil I) und stickstoffhaltigen Polymeren (Bestandteil II) deutlich in ihrer elektrischen Leitfähigkeit verbessert werden können. Die Leitfähigkeit wird durch die Kombination dieser beiden Additivkomponenten deutlich stärker erhöht als es aus dem Effekt der einzelnen Substanzen zu erwarten wäre. Zudem bleibt die Leitfähigkeit bei sinkender Temperatur konstant und steigt in vielen Fällen mit sinkender Temperatur sogar an. Die so additvierten Öle zeigen eine stark erhöhte Leitfähigkeit und sind somit insbesondere bei niedrigen Temperaturen wesentlich sicherer zu handhaben.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, das ein Strukturelement der Formel



worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthält und bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz bzw. die Alkylphenol-Aldehydharze 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöledestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm.

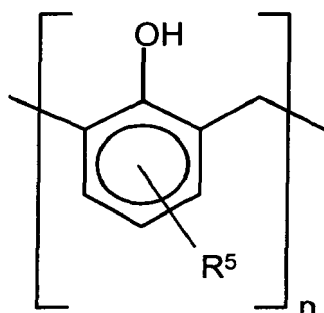
[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem Alkylphenol-Aldehydharz (Bestandteil I), das ein Strukturelement der Formel



enthält, worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit aromatenarmer Mineralöledestillate mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers (Bestandteil II) enthalten, in einer Menge so dass die Mineralöledestillate eine Leitfähigkeit vom mindestens 50 pS/m aufweisen.

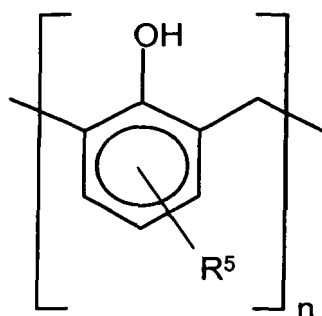
[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von

Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, indem man den Mineralöldestillaten Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, das ein Strukturelement der Formel



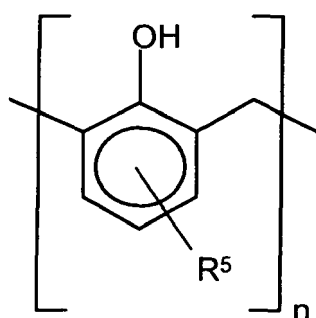
worin R^5 für $\text{C}_1\text{-C}_{200}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{200}$ -Alkenyl, O-R^6 oder O-C(O)-R^6 , R^6 für $\text{C}_1\text{-C}_{200}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{200}$ -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthält und bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, zusetzt, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit vom mindestens 50 pS/m aufweisen.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, indem man den Mineralöldestillaten 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes, das ein Strukturelement der Formel



enthält, worin R^5 für $\text{C}_1\text{-C}_{200}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{200}$ -Alkenyl, O-R^6 oder O-C(O)-R^6 , R^6 für $\text{C}_1\text{-C}_{200}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{200}$ -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, zusetzt, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mineralöldestillate mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm und einer Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes, das ein Strukturelement der Formel



worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthält und 0,1 bis 200 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Additive für Mineralödestillate mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz und mindestens ein stickstoffhaltiges Polymer im Massenverhältnis 99:1 bis 1:99 enthalten.

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Alkylphenol-Aldehydharzen alle Polymere verstanden, die durch Kondensation eines Alkylreste tragenden Phenols mit Aldehyden bzw. Ketonen zugänglich sind. Der Alkylrest kann dabei direkt über eine C-C-Bindung an den Arylrest des Phenols gebunden sein oder auch über funktionelle Gruppen wie Ester oder Ether.

[0020] Bevorzugt werden 0,2 bis 100 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm wie beispielsweise 0,3 bis 10 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes und 0,2 bis 50 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm wie beispielsweise 0,3 bis 20 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet. Besonders bevorzugt werden insgesamt bis zu 100 ppm, bevorzugt 0,2 bis 70 ppm und speziell 0,3 bis 50 ppm der Kombination aus Alkylphenol-Aldehydharz bzw. Alkylphenol-Aldehydharzen und stickstoffhaltigem Polymer bzw. stickstoffhaltigen Polymeren verwendet.

[0021] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mineralödestillate 0,2 bis 100 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm wie beispielsweise 0,3 bis 10 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes und 0,2 bis 50 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm wie beispielsweise 0,3 bis 20 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mineralödestillate insgesamt bis zu 100 ppm, bevorzugt 0,2 bis 70 ppm und speziell 0,3 bis 50 ppm der Kombination aus Alkylphenol-Aldehydharz bzw. Alkylphenol-Aldehydharzen und stickstoffhaltigem Polymer bzw. stickstoffhaltigen Polymeren.

[0022] Bevorzugt werden 0,2 bis 100 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm wie beispielsweise 0,3 bis 10 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralödestillaten verwendet, die 0,2 bis 50 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm wie beispielsweise 0,3 bis 20 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten.

[0023] Das Massenverhältnis zwischen Bestandteil I und Bestandteil II im erfindungsgemäßen Additiv für Mineralödestillate liegt bevorzugt zwischen 50:1 und 1:50, besonders bevorzugt zwischen 10:1 und 1:10 wie beispielsweise zwischen 4:1 und 1:4.

[0024] Die in ihrer elektrischen Leitfähigkeit verbesserten erfindungsgemäßen Mineralödestillate besitzen eine elektrische Leitfähigkeit von bevorzugt mindestens 60, insbesondere mindestens 75 pS/m.

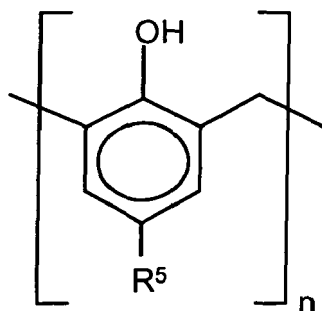
[0025] Alkylphenol-Aldehyd-Harze als Bestandteil I sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351 ff. beschrieben. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere solche Alkylphenol-Aldehydharze, die sich von Alkylphenolen mit ein oder zwei Alkylresten in ortho- und/oder para-Position zur OH-Gruppe ableiten. Besonders bevorzugt als Ausgangsmaterialien sind Alkylphenole, die am Aromaten mindestens zwei zur Kondensation mit Aldehyden befähigte Wasserstoffatome tragen und insbesondere monoalkylierte Phenole. Besonders bevorzugt befindet sich der Alkylrest in der para-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe. Die Alkylreste (darunter werden für den Bestandteil I generell Kohlenwasserstoffreste gemäß nachstehender Definition verstanden) können bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Alkylphenol-Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein, sie können gesättigt oder ungesättigt sein und besitzen -bis zu 200, vorzugsweise 1 - 20, insbesondere 4 - 16 wie beispielsweise 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-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Tripropenyl-, Tetrapropenyl-, Poly(propenyl)- und Poly(isobutenyl)reste. Bevorzugt sind diese Reste gesättigt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden zur Herstellung der Alkylphenolharze Mischungen von Alkylphenolen mit unterschiedlichen Alkylresten eingesetzt. So haben sich beispielsweise Harze auf Basis von Butylphenol einerseits und Octyl-, Nonyl- und/oder Dodecylphenol andererseits im molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 besonders bewährt.

[0026] Geeignete Alkylphenolharze können auch Struktureinheiten weiterer Phenolanaloge wie Salicylsäure, Hydroxybenzoesäure sowie deren Derivate wie Ester, Amide und Salze enthalten oder aus ihnen bestehen.

[0027] Geeignete Aldehyde für die Alkylphenol-Aldehydharze sind solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, 2-Ethylhexanal, Benzaldehyd, Glyoxalsäure sowie deren reaktive Äquivalente wie Paraformaldehyd und Trioxan. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd und insbesondere Formalin.

[0028] Das mittels Gelpermeationschromatographie in THF gegen Poly(ethylenglykol)-Standards bestimmte Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt bevorzugt 400 - 20.000, insbesondere 800 - 10.000 g/mol und speziell 2.000 - 5.000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, dass die Alkylphenol-Aldehydharze zumindest in anwendungsrelevanten Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% öllöslich sind.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich dabei um Alkylphenol-Formaldehydharze, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthalten. R^6 steht bevorzugt für C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{20} -Alkenyl und insbesondere für C_4 - C_{16} -Alkyl oder C_2 - C_{20} -Alkenyl wie beispielsweise für C_6 - C_{12} -Alkyl oder —Alkenyl. Besonders bevorzugt steht R^5 für C_1 - C_{20} -Alkyl oder —Alkenyl und insbesondere für C_4 - C_{16} -Alkyl oder —Alkenyl wie beispielsweise für C_6 - C_{12} -Alkyl oder —Alkenyl. Bevorzugt steht n für eine Zahl von 2 bis 50 und speziell für eine Zahl von 3 bis 25 wie beispielsweise eine Zahl von 5 bis 15.

[0030] Für den Einsatz in Mitteldestillaten wie Diesel und Heizöl besonders bevorzugt sind Alkylphenol-Aldehydharze mit C_2 - C_{40} -Alkylresten des Alkylphenols, bevorzugt mit C_4 - C_{20} -Alkylresten wie beispielsweise C_6 - C_{12} -Alkylresten. Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein, bevorzugt sind sie linear. Besonders geeignete Alkylphenol-Aldehydharze leiten sich von Alkylphenolen mit linearen Alkylresten mit 8 und 9 C-Atomen ab. Das mittels GPC bestimmte mittlere Molekulargewicht liegt bevorzugt zwischen 700 und 20.000 g/mol, insbesondere zwischen 1.000 und 10.000 g/mol wie beispielsweise zwischen 2.000 und 3.500 g/mol.

[0031] Für den Einsatz in Benzin und Jet-Fuel besonders bevorzugt sind Alkylphenol-Aldehydharze, deren Alkylreste 4 bis 200 C-Atome, bevorzugt 10 bis 180 C-Atome tragen und sich von Oligomeren oder Polymeren von Olefinen mit 2 bis 6-C-Atomen wie beispielsweise von Poly(isobutylen) ableiten. Sie sind somit bevorzugt verzweigt. Der Polymerisationsgrad (n) liegt hier bevorzugt zwischen 2 und 20, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 Alkylphenoleinheiten.

[0032] Diese Alkylphenol-Aldehydharze sind nach bekannten Verfahren zugänglich, z.B. durch Kondensation der entsprechenden Alkylphenole mit Formaldehyd, d.h. mit 0,5 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Formaldehyd pro Mol Alkylphenol. Die Kondensation kann lösemittelfrei erfolgen, bevorzugt erfolgt sie jedoch in Gegenwart eines nicht oder nur teilweise wassermischbaren inerten organischen Lösemittels wie Mineralöle, Alkohole, Ether und ähnliches. Besonders bevorzugt sind Lösemittel, die mit Wasser Azeotrope bilden können. Als derartige Lösemittel werden insbesondere Aromaten wie Toluol, Xylol Diethylbenzol und höher siedende kommerzielle Lösemittelgemische wie [®]Shellsol AB, und Solvent Naphtha eingesetzt. Die Kondensation erfolgt bevorzugt zwischen 70 und 200 °C wie beispielsweise zwischen 90 und 160 °C. Sie wird üblicherweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Basen oder vorzugsweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Säuren katalysiert. Als saure Katalysatoren sind neben Carbonsäuren wie Essigsäure und Oxalsäure insbesondere starke Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure sowie Sulfonsäuren gebräuchliche Katalysatoren. Besonders geeignete Katalysatoren sind Sulfonsäuren, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens einen gesättigten oder ungesättigten, linearen, verzweigten und/oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen und bevorzugt mit 3 bis 24 C-Atomen enthalten. Besonders bevorzugt sind aromatische Sulfonsäuren, speziell alkylaromatische Mono-Sulfonsäuren mit einem oder mehreren C_1 - C_{28} -Alkylresten und insbesondere solche mit C_3 - C_{22} -Alkylresten. Geeignete Beispiele sind Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, 2-Mesitylensulfonsäure, 4-Ethylbenzolsulfonsäure, Isopropylbenzolsulfonsäure, 4-Butylbenzolsulfonsäure, 4-Octylbenzolsulfonsäure; Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure. Auch Mischungen dieser Sulfonsäuren sind geeignet. Üblicherweise verbleiben diese nach Beendigung der Reaktion als solche oder in neutralisierter Form im Produkt; Metallionen enthaltende und damit Asche bildende Salze werden üblicherweise abgetrennt.

[0033] Besonders geeignete stickstoffhaltige Polymere sind

- Kammpolymere, enthaltend Einheiten abgeleitet von Monomeren mit einem C_4 - bis C_{40} -Alkylrest und mindestens einem stickstoffhaltigen Comonomer,
- Copolymere des Ethylens mit ethylenisch ungesättigten stickstoffhaltigen Comonomeren, und
- polymere Polyamine, hergestellt durch Kondensation eines aliphatischen primären Monoamins oder eines N-Alkyl-alkylendiamins mit Epichlorhydrin oder Glycidol.

[0034] Als Bestandteil IIa) geeignete Kammpolymere leiten sich insbesondere von öllöslichen Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, öllöslichen Vinylestern und/oder öllöslichen Vinylethern ab, die einen C₄- bis C₄₀-Alkylrest tragen. Besonders geeignete Polymere sind Poly(acrylate), Poly(methacrylate), Poly(maleinate) und Poly(fumarate), die sich von Estern der Acryl-, Methacryl-, Malein- und/oder Fumarsäure mit C₄-C₄₀-Alkoholen und insbesondere mit C₆- bis C₂₂-Alkoholen ableiten. Bevorzugt sind die Alkylreste linear oder verzweigt, bevorzugt sind sie gesättigt. Beispielsweise seien genannt n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat und ähnliche.

[0035] Eine weitere Gruppe geeigneter Kammpolymere IIa) leitet sich von Olefinen mit 6 bis 42 C-Atomen ab. Bevorzugt sind die Olefine linear. Bevorzugt ist die Doppelbindung endständig wie beispielsweise bei 1-Decan, 1-Dodecan, 1-Tetradecan, 1-Hexadecan. Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen verschiedener Olefine im Kettenlängenbereich C₂₀-C₂₄, C₂₂-C₂₈ und C₂₄-C₃₀.

[0036] Die Kammpolymere IIa) enthalten mindestens ein stickstoffhaltiges Comonomer, dessen Stickstoff bevorzugt in Form einer Amino-, Amido-, Imido- oder Ammoniumgruppe vorliegt und über einen Kohlenwasserstoffrest an das Polymerrückgrat gebunden ist. Bevorzugt handelt es sich um Amino- oder Ammoniumgruppen, die über einen C₂- bis C₁₂-Alkylrest, der gegebenenfalls durch Ester- oder Amidgruppierungen unterbrochen sein kann, an das Polymerückgrat gebunden sind. Ammoniumgruppen umfassen bevorzugt Salze primärer, sekundärer und tertiärer Amine mit Mineralsäuren, organischen Sulfonsäuren und bevorzugt mit Carbonsäuren. Auch quartäre Ammoniumgruppen tragende Comonomere sind geeignet.

[0037] Beispiele für geeignete Comonomere sind polymerisierbare ungesättigte basische Amine wie Allylamin und Diallylamin, Aminogruppen tragende Olefine wie p-(2-Diethylaminoethyl)styrol, stickstoffhaltige Heterozyklen mit exozyklischer Doppelbindung wie Vinylpyridin und Vinylpyrrolidon, Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie N,N-(Dimethylamino)ethylacrylat, N,N-(Dimethylamino)ethylmethacrylat oder N,N-(Dimethylamino)propylmethacrylat, Amide von Diaminen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie N,N-(Dimethylamino)propylmethacrylamid, N-(Aminopropyl)morpholin sowie deren quaternisierte Derivate wie N,N,N-(Trimethylammonium)ethylmethacrylatmethosulfat, N,N,N-(Trimethylammonium)propylmethacrylatmethosulfat und Imide ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit Polyaminen, die 2 bis 5 Stickstoffatomen enthalten, von denen bevorzugt nur eines in Form einer primären Aminogruppe vorliegt wie N,N-Dimethylaminopropylamin. Besonders bevorzugt sind Polymere aus C₈-C₁₄-Alkylmethacrylat und N,N-(Dimethylamino)propylmethacrylamid bzw. N,N-(Dimethylamino)propylmethacrylat sowie Copolymere aus C₈-C₁₄-Alkylacrylat und N,N,N-(Trimethylammonium)propylmethacrylamidmethosulfat. Ebenfalls geeignet sind Nitrilgruppen tragende Monomere wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0038] Das molare Verhältnis zwischen den Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Vinylestern, Vinylethern und/oder Olefinen einerseits und den stickstoffhaltigen Comonomeren andererseits liegt bevorzugt zwischen 20:1 und 1:1, wie beispielsweise zwischen 10:1 und 3:1. Bevorzugt haben diese Copolymere einen Stickstoffgehalt von 0,3 bis 5 Gew.-%, wie beispielsweise 0,5 bis 3 Gew.-%.

[0039] Die Kammpolymere IIa) können auch bis zu 20 mol-% wie beispielsweise 1 bis 10 mol-% weiterer Comonomere wie α -Olefine mit 4 bis 40 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, C₁-C₂₀-Akylacrylamid und/oder C₁-C₂₀-Akylmethacrylamid enthalten.

[0040] Die Kammpolymere haben bevorzugt mittels Gelpermeationschromatographie in THF gegen Poly(styrol)-Standards bestimmte Molekulargewichte (Mn) von 1.000 bis 100.000 g/mol, bevorzugt 5.000 bis 50.000 g/mol.

[0041] Die Kammpolymere IIa) werden bevorzugt durch direkte Copolymerisation der Comonomere hergestellt. Alternativ können sie jedoch auch durch polymeranaloge Umsetzung von Copolymeren aus Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Vinylestern, Vinylethern und/oder Olefinen, die einen C₁- bis C₄₀-Alkylrest tragen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten wie Anhydriden, Säurehalogeniden oder Estern mit niederen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen mit Hydroxyaminen oder Polyaminen hergestellt werden. Geeignete Hydroxyamine sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethanol und N-Cocosfettalkylaminoethanol. Geeignete Polyamine sind beispielsweise N,N-Dimethylaminopropylamin N-Cocosfettalkylpropylendiamin und N-Talgfettalkylpropylendiamin. Eine weitere Herstellungsvariante ist die Pfropfung der stickstoffhaltigen Comonomere auf Polymere von Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Vinylestern, Vinylethern und/oder Olefinen, die einen C₁- bis C₄₀-Alkylrest tragen.

[0042] Quartäre Ammoniumgruppen tragende Polymere können durch Copolymerisation der polymerisierbaren quartären Ammoniumverbindung oder durch polymeranaloge Umsetzung eines Aminogruppen tragenden Polymers mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden oder Schwefelsäureestern hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind halogenfreie Alkylierungsmittel wie beispielsweise Dimethylsulfat.

[0043] Beispiele für besonders bevorzugte stickstoffhaltige Polymere IIa) sind Copolymere aus N,N,N-(Trimethylammonium)ethylmethacrylatmethosulfat und 2-Ethylhexylacrylat, Copolymere aus Dodecylmethacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie alternierende Copolymere aus Tetradecen und Acrylnitril.

[0044] Bei den ethylenisch ungesättigten stickstoffhaltigen Comonomeren, die neben Ethylen Bestandteil der erfindungsgemäßen Polymere IIb) sind, handelt es sich bevorzugt um die auch für die Herstellung der Kammpolymere IIa) geeigneten Monomere, die einen über einen Kohlenwasserstoffrest an das Polymerrückgrat gebundenen Stickstoff in

Form einer Amino-, Amido-, Imido- oder Ammoniumgruppe enthalten. Beispielsweise seien genannt:

i) Alkylaminoacrylate bzw. -methacrylate wie z.B. Aminoethylacrylat, Aminopropylacrylat, Amino-n-butylacrylat, N-Methylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-(Dimethylamino)propylacrylat, N,N-(Diethylamino)propylacrylat, N,N,N-(Trimethylammonium)ethylacrylatmethosulfat sowie die entsprechenden Methacrylate,

ii) Alkylacrylamide und -methacrylamide wie Ethylacrylamid, Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Propyl-N-methoxyacrylamid, N-Acryloylphthalimid, N-Acryloylsuccinimid, N-Methylolacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylamide,

iii) Vinylamide wie z.B. N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylsuccinimid,

iv) Aminoalkylvinylether wie z. B. Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether, Dimethylaminopropylvinylether,

v) ethylenisch ungesättigte Amine wie Allylamin, Diallylamin, N-Allyl-N-methylamin, und N-Allyl-N-ethylamin

vi) eine Vinylgruppe tragende Heterozyklen wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, Methylvinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylimidazol, N-Vinyl-2-piperidon, N-Vinylcaprolactam.

[0045] Bevorzugte Copolymere IIb) enthalten neben Ethylen 0,1 bis 15, insbesondere 1 bis 10 mol-% eines oder mehrere der stickstoffhaltigen Comonomere. Daneben können sie noch weitere, beispielsweise ein, zwei oder drei weitere ethylenisch ungesättigte Comonomere enthalten. Geeignete weitere Comonomere sind zum Beispiel Vinylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylether und Olefine. Besonders bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyloctanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat und Vinylester von Neocarbonsäuren mit 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen. Besonders bevorzugte Acryl- und Methacrylsäureester leiten sich von Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen wie Methanol, Ethanol und Propanol ab. Besonders bevorzugte Olefine sind solche mit 3 bis 10 C-Atomen, speziell Propen, Buten, Isobutylen, Diisobutylen, 4-Methylpenten, Hexen und Norbornen. Enthalten die Copolymeren IIb) ein weiteres Comonomer, so beträgt dessen molarer Anteil vorzugsweise bis zu 15 mol-%, insbesondere 1 bis 12 mol-% wie beispielsweise 2 bis 10 mol-%.

[0046] Die bei 140°C gemessene Schmelzviskosität dieser Copolymere liegt vorzugsweise unterhalb 10.000 mPas, insbesondere zwischen 10 und 1.000 mPas wie beispielsweise zwischen 20 und 500 mPas.

[0047] Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seiten 169 bis 178). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Comonomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanz klasse gehören beispielsweise Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, 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 Comonomerengemisch, eingesetzt.

[0048] Die gewünschte Schmelzviskosität und damit das Molekulargewicht der Copolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Propen, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methyltethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

[0049] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wenngleich sich die lösungsmittelfreie Arbeitsweise besonders bewährt hat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Comonomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Comonomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-B-0 271 738 und EP-A-0 922 716).

[0050] Erfindungsgemäß gleichfalls geeignete Copolymere IIb) können durch Umsetzung von Ethylencopolymeren, die Säuregruppen enthalten mit Aminogruppen tragenden Verbindungen hergestellt werden. Dazu geeignete Ethylencopolymere und Ethylenterpolymere sind beispielsweise solche, die Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten. Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymers IIb) werden diese säuregruppenhaltigen Copolymere über die Säuregruppen mit Alkanolaminen wie Ethanolamin, Propanolamin, Diethanolamin, N-Ethylethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diglykolamin, 2-Amino-2-methylpropanolamin und/oder Polyaminen wie Ethylendiamin und Dimethylaminopropylamin und/oder N-Alkylalkylenpolyaminen wie N-Cosfettalkylpropylendiamin oder entsprechenden Ammoniumgruppen tragenden Verbindungen oder deren Mischungen umgesetzt. Es werden 0,1 bis 1,2 mol, vorzugsweise equimolare Mengen, Amin pro mol Säure verwendet.

[0051] Sowohl durch direkte Polymerisation wie auch durch polymeranaloge Umsetzung hergestellte stickstoffhaltige Ethylencopolymere können durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden oder Schwefelsäureestern in quartäre Ammoniumsalze überführt werden. Besonders bevorzugte sind dabei halogenfreie Alkylierungsmittel wie beispielsweise Dimethylsulfat.

[0052] Bei den als Bestandteil IIc) erfindungsgemäß geeigneten polymeren Polyaminen handelt es sich insbesondere um Polyamine mit 4 oder mehr, bevorzugt 6 oder mehr wie beispielsweise 8 oder mehr Stickstoffatomen im Molekül. Die Stickstoffatome sind dabei Bestandteil der Hauptkette. Die Polymerhauptkette trägt bevorzugt Alkylseitenketten mit 8 und mehr C-Atomen.

[0053] Bevorzugt handelt es sich bei den polymeren Polyaminen um Kondensationsprodukte aus Aminen und Epichlorhydrin bzw. Glycidol im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:1,5. Bevorzugt sind Polymere auf Basis von primären Monoaminen, insbesondere Alkylaminen, sowie auf Basis von N-Alkyl-alkylendiaminen, deren Alkylreste 8 bis 24 und insbesondere 8 bis 12 C-Atome und deren Alkylrest 2 bis 6 C-Atome besitzt wie beispielsweise N-Alkyl-1,3-propylendiamin. Bevorzugt sind die Alkylreste linear. Die Kondensationsprodukte IIc) haben bevorzugt Polymerisationsgrade von 2 bis 20.

[0054] Die stickstoffhaltigen Polymere IIa), IIb) wie auch IIc), in denen der Stickstoff als basische Aminogruppe vorliegt, werden bevorzugt als Salze und insbesondere als Sulfonsäuresalze eingesetzt. Bevorzugte Sulfonsäuren zur Salzbildung sind öllösliche Sulfonsäuren wie Alkansulfonsäuren, Arylsulfonsäuren und Alkylarylsulfonsäuren wie beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure.

[0055] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zwecks einfacherer Handhabung bevorzugt als Konzentrate eingesetzt, die 10 bis 90 Gew.-% und bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% an Lösemittel enthalten. Bevorzugte Lösemittel sind höhersiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ether und deren Gemische. In den Konzentraten kann das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Alkylphenol-Aldehydharzen als Bestandteil I und Stickstoffverbindungen als Bestandteil II je nach Anwendungsfall variieren. Bevorzugt enthalten derartige Konzentrate 0,1 bis 10 Gewichtsteile bevorzugt 0,2 bis 6 Gewichtsteile der polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung pro Gewichtsteil Alkylphenol-Aldehydharz.

[0056] Zur weiteren Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralölen können die erfindungsgemäßen Additive auch in Kombination mit Polysulfonen eingesetzt werden. Geeignete Polysulfone sind durch Copolymerisation von Schwefeldioxid mit 1-Olefinen mit 6 bis 20 C-Atomen wie beispielsweise 1-Dodecen zugänglich. Sie haben mittels GPC gegen Poly(styrol)-Standards gemessene Molekulargewichte von 10.000 bis 1.500.000, bevorzugt von 50.000 bis 900.000 und insbesondere von 100.000 bis 500.000. Die Herstellung geeigneter Polysulfone ist beispielsweise aus US 3,917,466 bekannt.

[0057] Die erfindungsgemäßen Additive können Mineralöledestillaten zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit auch in Kombination mit weiteren Additiven wie beispielsweise Ethylen-Copolymeren, Paraffindispersatoren, Kammpolymeren, Polyoxyalkylenverbindungen und/oder Olefincopolymeren zugesetzt werden.

[0058] Die erfindungsgemäßen Additive für Mineralöledestillate enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform neben den Bestandteilen I und II noch ein oder mehrere der Bestandteile III bis VII.

[0059] So enthalten sie bevorzugt Copolymere aus Ethylen und olefinisch ungesättigten Verbindungen als Bestandteil III. Als Ethylen-Copolymere eignen sich insbesondere solche, die neben Ethylen 6 bis 21 mol-%, insbesondere 10 bis 18 mol-% Comonomere enthalten.

[0060] Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene, wobei die genannten Verbindungen mit Hydroxylgruppen substituiert sein können. Es können ein oder mehrere Comonomere im Polymer enthalten sein. Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1



worin R^1 C_1 bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_4 bis C_{16} -Alkyl, speziell C_6 - bis C_{12} -Alkyl bedeutet. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0061] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R^1 für einen verzweigten Alkylrest oder einen Neoalkylrest

mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Vinylester leiten sich von sekundären und insbesondere tertiären Carbonsäuren ab, deren Verzweigung sich in alpha-Position zur Carbonylgruppe befindet. Geeignete Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Versatidsäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Ethylen-Copolymere Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 1 worin R¹ für C₄ bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄ bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl steht.

[0063] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R² Wasserstoff oder Methyl und R³ C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen dieser Comonomere. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein. Ein Beispiel für einen solchen Acrylester ist Hydroxyethylmethacrylat. Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



worin R⁴ C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet. Beispielsweise seien genannt Methylvinylether, Ethylvinylether, isoButylvinylether. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0064] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Propen, Buten, Isobutylen, Penten, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen sowie Norbornen und seine Derivate wie Methylnorbornen und Vinylnorbornen. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0065] Besonders bevorzugt sind Terpolymerisate, die außer Ethylen 3,5 bis 20 mol-%, insbesondere 8 bis 15 mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 mol-%, insbesondere 0,2 bis 5 mol-% mindestens eines längerkettigen und bevorzugt verzweigten Vinylesters wie beispielsweise 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester oder Neodecansäurevinylester enthalten, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 mol-%, bevorzugt zwischen 12 und 18 mol-% liegt. Weitere besonders bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 8 bis 18 mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

[0066] Vorzugsweise haben diese Ethylen-Co- und Terpolymere Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5.000 mPas, speziell von 50 bis 2.000 mPas. Die Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 CH₃/100 CH₂-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

[0067] Bevorzugt werden Mischungen aus zwei oder mehr der oben genannten Ethylen-Copolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen.

[0068] Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und Ethylencopolymeren als Bestandteil III kann je nach Anwendungsfall in weiten Grenzen variieren, wobei die Ethylencopolymere III oftmals den größeren Anteil darstellen. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Additivkombination aus I und II sowie 30 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% Ethylencopolymere.

[0069] Bei den als weitere Komponente erfindungsgemäß geeigneten Paraffindispersatoren (Bestandteil IV) handelt es sich vorzugsweise um Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Verbindungen, die mindestens eine Acylgruppe enthalten. Bei den bevorzugten Aminen handelt es sich um Verbindungen der Formel NR⁶R⁷R⁸, worin R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C₈-C₃₆-Alkyl, C₆-C₃₆-Cycloalkyl, C₈-C₃₆-Alkenyl, insbesondere C₁₂-C₂₄-Alkyl, C₁₂-C₂₄-Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C₁-C₃₆-Alkyl, C₂-C₃₆-Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln —(A-O)_x-E oder -(CH₂)_n-NYZ bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl, und n = 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C₁-C₃₀-Alkyl oder -(A-O)_x

bedeuten. Die Alkyl- und Alkenylreste können linear oder verzweigt sein und bis zu zwei Doppelbindungen enthalten. Bevorzugt sind sie linear und weitgehend gesättigt, das heißt sie haben Jodzahlen von weniger als 75 gl_2/g , bevorzugt weniger als 60 gl_2/g und insbesondere zwischen 1 und 10 gl_2/g . Besonders bevorzugt sind sekundäre Fettamine, in denen zwei der Gruppen R^6 , R^7 und R^8 für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere für C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl stehen. Geeignete Fettamine sind beispielsweise Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Eicosylamin, Behenylamin, Didecylamin, Didodecylamin, Ditetradecylamin, Dihexadecylamin, Dioctadecylamin, Dieicosylamin, Dibehenylamin sowie deren Mischungen. Speziell enthalten die Amine Kettenschnitte auf Basis natürlicher Rohstoffe wie z.B. Cocosfettamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Di(hydriertes Talgfettamin). Besonders bevorzugte Aminderivate sind

[0070] Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:

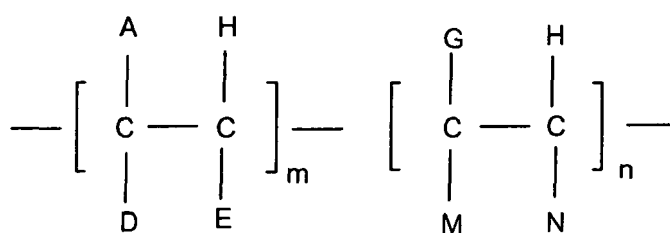


[0071] Für die Umsetzung mit Aminen geeignete Carbonylverbindungen sind sowohl monomere wie auch polymere Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen. Bei den monomeren Carbonylverbindungen werden solche mit 2, 3 oder 4 Carbonylgruppen bevorzugt. Sie können auch Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Malein-, Fumar-, Croton-, Itacon-, Bernsteinsäure, C_1 - C_{40} -Alkenylbernsteinsäure, Adipin-, Glutar-, Sebacin-, und Malonsäure sowie Benzoe-, Phthal-, Trimellit- und Pyromellitsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und deren reaktive Derivate wie beispielsweise Ester, Anhydride und Säurehalogenide. Als polymere Carbonylverbindungen haben sich insbesondere Copolymere ethylenisch ungesättigter Säuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure erwiesen, besonders bevorzugt sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids. Als Comonomere sind solche geeignet, die dem Copolymer Öllöslichkeit verleihen. Unter öllöslich wird hier verstanden, dass sich das Copolymer nach Umsetzung mit dem Fettamin in praxisrelevanten Dosieraten rückstandsfrei im zu additivierenden Mineralöldestillat löst. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Olefine, Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkylvinylester sowie Alkylvinylether mit 2 bis 75, bevorzugt 4 bis 40 und insbesondere 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Bei Olefinen bezieht sich die Kohlenstoffzahl auf den an die Doppelbindung gebundenen Alkylrest. Besonders geeignete Comonomere sind Olefine mit endständiger Doppelbindung. Die Molekulargewichte der polymeren Carbonylverbindungen liegen bevorzugt zwischen 400 und 20.000, besonders bevorzugt zwischen 500 und 10.000 wie beispielsweise zwischen 1.000 und 5.000.

[0072] Besonders bewährt haben sich Paraffindispersatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Des gleichen sind Amide und Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure mit sekundären Aminen als Paraffindispersatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). 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-A-0 154 177, EP 0 777 712), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobisactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxalkylenethern niederer ungesättigter Alkohole.

[0073] Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und Paraffindispersatoren als Bestandteil IV kann je nach Anwendungsfall variieren. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% der erfindungsgemäßen Additivkombination aus I und II sowie 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% Paraffindispersator.

[0074] Geeignete Kammpolymere (Bestandteil V) können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';
 D H, CH₃, A oder R";
 E H, A;
 G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
 M H, COOR", OCOR", OR", COOH;
 N H, R", COOR", OCOR, einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 50 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.

[0075] Geeignete Kammpolymere sind beispielsweise Copolymere ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Malein- oder Fumarsäure mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Olefinen oder Vinylestern wie beispielsweise Vinylacetat. Besonders geeignete Olefine sind dabei α -Olefine mit 10 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und deren Mischungen. Auch längerkettige Olefine auf Basis oligomerisierter C₂-C₆-Olefine wie beispielsweise Poly(isobutylene) mit hohem Anteil endständiger Doppelbindungen sind als Comonomere geeignet. Üblicherweise werden diese Copolymere zu mindestens 50 % mit Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen verestert. Geeignete Alkohole umfassen n-Decen-1-ol, n-Dodecan-1-ol, n-Tetradecan-1-ol, n-Hexadecan-1-ol, n-Octadecan-1-ol, n-Eicosan-1-ol und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Tetradecan-1-ol und n-Hexadecan-1-ol. Als Kammpolymere ebenfalls geeignet sind Poly(alkylacrylate), Poly(alkylmethacrylate) und Poly(alkylvinylether), die sich von Alkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen ableiten sowie Poly(vinylester), die sich von Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen ableiten.

[0076] Als weitere Komponente geeignete Polyoxyalkylenverbindungen (Bestandteil VI) sind beispielsweise Ester, Ether und Ether/Ester von Polyolen, die mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen. Wenn die Alkylgruppen von einer Säure stammen, stammt der Rest von einem mehrwertigen Alkohol; kommen die Alkylreste von einem Fettalkohol, so stammt der Rest der Verbindung von einer Polysäure.

[0077] Geeignete Polyole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole und deren Mischpolymerisate mit einem Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 5000, vorzugsweise 200 bis 2000. Weiterhin geeignet sind Alkoxyate von Polyolen, wie beispielsweise von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Neopentylglykol, sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten, wie z.B. Polyglycerin. Bevorzugte Alkoxyate sind solche mit 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro mol Polyol. Ester sind besonders bevorzugt.

[0078] Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen sind zur Umsetzung mit den Polyolen zur Bildung der Esteradditive bevorzugt, wobei besonders bevorzugt C₁₈- bis C₂₄-Fettsäuren verwendet werden, speziell Stearin- und Behensäure. Die Ester können auch durch Veresterung von polyoxyalkylierten Alkoholen hergestellt werden. Bevorzugt sind vollständig veresterte polyoxyalkylierte Polyole mit Molekulargewichten von 150 bis 2000, bevorzugt 200 bis 600. Besonders geeignet sind PEG-600-Dibehenat und Glycerin-Ethylenglykol-Tribehenat.

[0079] Geeignete Olefincopolymere (Bestandteil VII) als weiterer Bestandteil des erfindungsgemäßen Additivs können sich direkt von monoethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten oder indirekt durch Hydrierung von Polymeren, die sich von mehrfach ungesättigten Monomeren wie Isopren oder Butadien ableiten, hergestellt werden. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen Struktureinheiten, die sich von α -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten und Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen. Bevorzugte α -Olefine sind Propylen, Buten, Isobuten, n-Hexen, Isohexen, n-Octen, Isoocten, n-Decen, Isodecen. Der Comonomergehalt an α -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen liegt

bevorzugt zwischen 15 und 50 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 35 mol-% und speziell zwischen 30 und 45 mol-%. Diese Copolymeren können auch geringe Mengen, z.B. bis zu 10 mol-% weiterer Comonomere wie z.B. nicht endständige Olefine oder nicht konjugierte Olefine enthalten. Bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Copolymere. Die Olefincopolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

[0080] Weitere geeignete Olefincopolymere sind Blockcopolymere, die Blöcke aus olefinisch ungesättigten, aromatischen Monomeren A und Blöcke aus hydrierten Polyolefinen B enthalten. Besonders geeignet sind Blockcopolymere der Struktur $(AB)_nA$ und $(AB)_m$, wobei n eine Zahl zwischen 1 und 10 und m eine Zahl zwischen 2 und 10 ist.

[0081] Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additivkombinationen aus I und II sowie den weiteren Bestandteilen V, VI und VII ist im allgemeinen jeweils zwischen 1:10 und 10:1, bevorzugt zwischen 1:5 und 5:1.

[0082] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispergatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Lubricity-Additiven, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

[0083] Die erfindungsgemäßen Additive erhöhen die Leitfähigkeit von Mineralödestillaten wie Benzin, Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl wobei sie insbesondere in Ölen mit niedrigem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, insbesondere weniger als 19 Gew.-%, speziell weniger als 18 Gew.-% wie beispielsweise weniger als 17 Gew.-% von Vorteil sind. Da sie gleichzeitig die Kaltfließeigenschaften insbesondere von Mineralödestillaten wie Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl verbessern, kann durch ihren Einsatz eine deutliche Einsparung bei der Gesamtadditivierung der Öle erreicht werden, da keine zusätzlichen Leitfähigkeitsverbesserer eingesetzt werden müssen. Darüber hinaus können in Gebieten bzw. zu Zeiten, in denen auf Grund der klimatischen Bedingungen bisher keine Kälteadditive eingesetzt wurden, durch Beimischung paraffinreicher, preiswerterer Mineralölfractionen z.B. Cloud Point und/oder CFPP der zu additivierenden Öle auf höher eingestellt werden, was die Wirtschaftlichkeit der Raffinerie verbessert. Die erfindungsgemäßen Additive enthalten zudem keine Metalle, die bei der Verbrennung zu Asche und damit Ablagerungen im Brennraum bzw. Abgassystem und Partikelbelastungen der Umwelt führen könnten.

[0084] Dabei fällt die Leitfähigkeit der erfindungsgemäß additvierten Öle bei sinkender Temperatur nicht ab und in vielen Fällen wurde sogar ein von Additiven des Standes der Technik nicht bekannter Anstieg der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur beobachtet, so dass auch bei niedrigen Umgebungstemperaturen eine sichere Handhabung gewährleistet ist. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Additive ist der Erhalt der elektrischen Leitfähigkeit auch während längerer, das heißt mehrwöchiger Lagerung der additvierten Öle. Darüber hinaus gibt es im Bereich der erfindungsgemäß geeigneten Mischungsverhältnisse keine Unverträglichkeiten zwischen den Bestandteilen I und II, so dass sie im Gegensatz zu den Additiven der US 4 356 002 problemlos als Konzentrate formuliert werden können.

[0085] Besonders geeignet sind sie für die Verbesserung der elektrostatischen Eigenschaften von Mineralödestillaten wie Jet-Fuel, Benzin, Kerosin, Diesel und Heizöl, die zwecks Absenkung des Schwefelgehalts einer hydrierenden Raffination unterzogen wurden und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Additive in Mineralödestillaten, die weniger als 350 ppm Schwefel, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm Schwefel insbesondere weniger als 50 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 10 ppm Schwefel enthalten. Der Wassergehalt solcher Öle liegt unter 150 ppm, teilweise unter 100 ppm wie beispielsweise unter 80 ppm. Die elektrische Leitfähigkeit derartiger Öle liegt üblicherweise unterhalb 10 pS/m und oftmals sogar unterhalb 5 pS/m.

[0086] Besonders bevorzugte Mineralödestillate sind Mitteldestillate. Als Mitteldestillat 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. Ihre bevorzugten Schwefel-, Aromaten- und Wassergehalte sind wie bereits oben angegeben. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in solchen Mitteldestillaten, die 90 %-Destillationspunkte unter 360°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 340°C aufweisen. Unter aromatischen Verbindungen wird die Summe aus mono-, di- und polyzyklischen aromatischen Verbindungen verstanden, wie sie mittels HPLC gemäß DIN EN 12916 (Ausgabe 2001) bestimmbar ist. Die Mitteldestillate können auch untergeordnete Mengen wie beispielsweise bis zu 40 Vol.-%, bevorzugt 1 bis 20 Vol.-%, speziell 2 bis 15 wie beispielsweise 3 bis 10 Vol.-% der weiter unten näher beschriebenen Öle tierischen und/oder pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Fettsäuremethylester enthalten.

[0087] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind ebenfalls zur Verbesserung der elektrostatischen Eigenschaften von Kraftstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Biokraftstoffe) geeignet. Unter Biokraftstoffen werden Öle verstanden, die aus tierischem und bevorzugt aus pflanzlichem Material oder beidem erhalten werden sowie Derivate derselben, welche als Kraftstoff und insbesondere als Diesel oder Heizöl verwendet werden können. Dabei handelt es sich insbesondere um Triglyceride von Fettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen sowie die aus ihnen durch Umesterung zugänglichen Fettsäureester niederer Alkohole wie Methanol oder Ethanol.

[0088] Beispiele für geeignete Biokraftstoffe sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl, Fi-

schöle und gebrauchte Speiseöle. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich von Weizen, Jute, Sesam, Scheabamnuß, Arachisöl und Leinöl ableiten. Die auch als Biodiesel bezeichneten Fettsäurealkylester können aus diesen Ölen nach im Stand der Technik bekannten Verfahren abgeleitet werden. Rapsöl, das eine Mischung von mit Glycerin veresterten Fettsäuren ist, ist bevorzugt, da es in großen Mengen erhältlich ist und in einfacher Weise durch Auspressen von Rapssamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0089] Besonders geeignet als Biokraftstoffe sind niedrige Alkylester von Fettsäuren. Hier kommen beispielsweise handelsübliche Mischungen der Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure in Betracht. Bevorzugte Ester haben eine Iodzahl von 50 bis 150 und insbesondere von 90 bis 125. Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind solche, die hauptsächlich, d. h. zu mindestens 50 Gew.-% Methylester von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten. Die bevorzugten niedrigeren Alkylester von Fettsäuren sind die Methylester von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

[0090] Die erfindungsgemäßen Additive sind gleichfalls zur Verbesserung der elektrostatischen Eigenschaften von Turbinenkraftstoffen geeignet. Dies sind Treibstoffe, die im Temperaturbereich von etwa 65°C bis etwa 330°C siedend und beispielsweise unter den Bezeichnungen JP-4, JP-5, JP-7, JP-8, Jet A und Jet A-1 vermarktet werden. JP-4 und JP-5 sind in der U.S. Military Specification MIL-T-5624-N und JP-8 in der U.S. Military Specification MIL-T-83133-D spezifiziert; Jet A, Jet A-1 und Jet B sind in der ASTM D1655 spezifiziert.

[0091] Gleichfalls sind die erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Kohlenwasserstoffen geeignet, die als Lösemittel z. B. in der Textilreinigung oder zur Herstellung von Farben und Lacken verwendet werden.

Beispiele

[0092]

Tabelle 1: Charakterisierung der Testöle: Als Testöle wurden Öle aus europäischen Raffinerien herangezogen. Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015. Die Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen erfolgt gemäß DIN EN 12916 (Ausgabe November 2001)

		Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3 (Vgl.)
Destillation	IBP [°C]	212	188	160
	20% [°C]	244	249	229
	90% [°C]	322	336	339
	FBP [°C]	342	361	371
Cloud Point [°C]		-8,8	-12,5	4,6
Dichte @15°C [g/cm ³]		0,8302	0,8264	0,8410
Wassergehalt @20°C [ppm]		25	35	185
Schwefelgehalt [ppm]		4	6	173
elektr. Leitfähigkeit @25°C [pS/m]		0	1	9
Aromatengehalt [Gew.-%]		14,8	16,9	29,9
davon mono [Gew.-%]		14,5	14,4	24,1
di [Gew.-%]		0,3	2,4	5,3
poly [Gew.-%]		<0,1	0,1	0,5

Folgende Additive wurden eingesetzt:

[0093]

(A) Charakterisierung der eingesetzten Alkylphenolharze

EP 1 749 873 A2

- A1 Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 1.300 g/mol)
A2 Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 2.200 g/mol)
A3 Sauer katalysiertes Dodecylphenol-Formaldehydharz (Mw 2.600 g/mol)
A4 Alkalisch katalysiertes Dodecylphenol-Formaldehydharz (Mw 2.450 g/mol)
A5 Unter saurer Katalyse hergestelltes Alkylphenol-Formaldehydharz aus equimolaren Anteilen Nonylphenol und Butylphenol (Mw 2.900 g/mol)
A6 Mit 5 mol Ethylenoxid pro phenolischer OH-Gruppe alkoxyliertes Nonylphenolharz gemäß A2 (Vergleich).

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie in THF gegen Poly(ethylenglykol)-Standards. Die Harze A1) bis A4) wurden als 50 %ige Einstellungen in Solvent Naphtha, einem kommerziellen Gemisch hochsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

(B) Charakterisierung der eingesetzten Stickstoffverbindungen B

B1 Copolymer aus N,N,N-(Trimethylammonium)ethylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat im molaren Verhältnis 1:4 gemäß EP 0909305, 20 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel.

B2 Terpolymer aus Ethylen, 17 Gew.-% Vinylacetat und 8 Gew.-% 1-Vinyl-2-pyrrolidon mit einer Schmelzviskosität von 170 mPas bei 140°C, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel.

B3 Mit Dimethylsulfat quaternisiertes Terpolymer aus Ethylen, 14 Gew.-% Vinylpropionat und 10 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat mit einer Schmelzviskosität von 220 mPas bei 140°C, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel.

B4 Copolymer aus N-Talgfettalkyl-1,3-propylendiamin und Epichlorhydrin, 30 %ig in aromatischem Lösemittel.

Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mitteldestillaten

[0094] Für Leitfähigkeitsmessungen wurden die Additive mit der jeweils angegebenen Konzentration in 250 ml des Testöls 1 unter Schütteln gelöst. Mit einem automatischen Conductivity Meter Maihak SLA 900 wurde darin die elektrische Leitfähigkeit gemäß DIN 51412-T02-79 bestimmt. Die Einheit für die elektrische Leitfähigkeit ist Picosiemens/m (pS/m). Für Jet-Fuel wird allgemein eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m spezifiziert. Die angegebenen Dosieraten beziehen sich auf die eingesetzten Wirkstoffmengen.

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeit von Testöl 1

Bsp. Nr.	Dosierate Additiv A		Dosierate Additiv		B Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 22°C	@ 10°C
1 (Vgl.)	25 ppm	A1	-	-	3	2
2 (Vgl.)	50 ppm	A1	-	-	3	2
3 (Vgl.)	10 ppm	A2	-	-	1	1
4 (Vgl.)	25 ppm	A2	-	-	3	1
5 (Vgl.)	50 ppm	A2	-	-	4	2
6 (Vgl.)	50 ppm	A3	-	-	4	3
7 (Vgl.)	50 ppm	A5	-	-	3	2
8 (Vgl.)	25 ppm	A6	-	-	3	1
9 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B1	9	7
10 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B1	25	21
11 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B2	5	3
12 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B2	9	6
13 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B3	7	6
14 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B3	19	16
15 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B4	8	4
16 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B4	22	18

EP 1 749 873 A2

(fortgesetzt)

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv		B Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 22°C	@ 10°C
17 (Vgl.)	-	-	50 ppm	B4	47	40
18	4 ppm	A1	8 ppm	B1	77	92
19	10 ppm	A1	10 ppm	B1	117	136
20	5 ppm	A2	10 ppm	B4	98	115
21	16 ppm	A2	8 ppm	B4	242	267
22	8 ppm	A2	16 ppm	B4	270	312
23	25 ppm	A2	15 ppm	B4	649	678
24	4 ppm	A2	8 ppm	B2	84	98
25	4 ppm	A2	8 ppm	B3	102	124
26	8 ppm	A2	16 ppm	B3	215	234
27	5 ppm	A3	10 ppm	B3	95	103
28	10 ppm	A3	10 ppm	B3	165	185
29	5 ppm	A5	15 ppm	B3	193	236
30 (Vgl.)	10 ppm	A6	10 ppm	B3	44	38
31 (Vgl.)	8 ppm	A6	16 ppm	B4	36	25

Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit in Testöl 2

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv B		Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°C	@ 10°C
32 (Vgl.)	25 ppm	A1	-	-	1	0
33 (Vgl.)	10 ppm	A2	-	-	2	0
34 (Vgl.)	25 ppm	A2	-	-	4	2
35	25 ppm	A4	-	-	5	3
36 (Vgl.)	25 ppm	A6	-	-	2	1
37 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B1	5	3
38 (Vgl.)	-	-	20 ppm	B1	12	10
39 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B2	4	2
40 (Vgl.)	-	-	20 ppm	B2	8	7
41 (Vgl.)	-	-	20 ppm	B3	14	12
42 (Vgl.)	-	-	20 ppm	B4	16	13
43	8 ppm	A1	8 ppm	B1	94	106
44	8 ppm	A1	8 ppm	B2	114	128
45	4 ppm	A2	8 ppm	B2	122	136
46	8 ppm	A2	4 ppm	B3	118	128
47	4 ppm	A4	12 ppm	B3	187	205
48	3 ppm	A4	7 ppm	B4	167	178
49	10 ppm	A4	3 ppm	B4	102	110

(fortgesetzt)

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv B		Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°C	@ 10°C
50 (Vgl.)	10 ppm	A6	10 ppm	B2	56	47
51 (Vgl.)	5	A6	10 ppm	B3	48	43

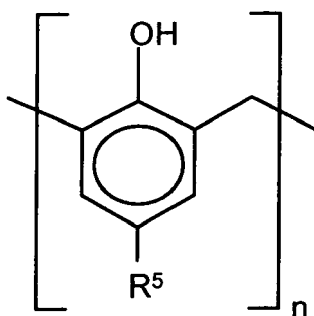
Tabelle 4: Elektrische Leitfähigkeit in Testöl 3 (Vergleich)

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv B		Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°C	@ 10°C
52	10 ppm	A2	-	-	19	12
53	10 ppm	A6	-	-	25	18
54	-	-	5 ppm	B1	60	35
55	-	-	5 ppm	B4	53	37
56	10 ppm	A2	5 ppm	B1	152	123
57	10 ppm	A2	5 ppm	B4	176	140
58	10 ppm	A6	5 ppm	B1	197	139
59	10 ppm	A6	5 ppm	B4	223	160

[0095] Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen ausgeprägten synergistischen Effekt gegenüber den Einzelkomponenten aufweisen. Darüber hinaus zeigen sie, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die elektrische Leitfähigkeit insbesondere aromatenarmer Brennstofföle mit niedrigem Wassergehalt stärker erhöhen als die bekannten Additive des Standes der Technik. Die Leitfähigkeit der erfindungsgemäß additvierten Mineralöldestillate steigt mit fallender Temperatur an. Da die eingesetzten Additive zudem auch weitere Eigenschaften von Mitteldestillaten wie beispielsweise Paraffindispargierung und Schmierfähigkeit verbessern, kann eine vergleichbare Leitfähigkeit bei niedrigerer Additividosierung an konventionellen Additiven erreicht werden. Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist es, dass mit den erfindungsgemäßen Additiven neben der Verbesserung der Leitfähigkeit gleichzeitig die Kälteeigenschaften verbessert werden, was es dem Hersteller des Brennstofföls erlaubt, einen höheren Anteil an paraffinreichen, kälteproblematischen Destillationsschnitten zu verarbeiten.

Patentansprüche

1. Mineralöldestillate mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm und einer Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes und 0,1 bis 200 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten.
2. Mineralöldestillate nach Anspruch 1, worin der zur Kondensation des Alkylphenol-Aldehydharzes verwendete Aldehyd 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst.
3. Mineralöldestillate nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Alkylgruppe des Alkylphenol-Aldehydharzes 1 bis 200 Kohlenstoffatome umfasst.
4. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehydharze 400 bis 20.000 g/mol beträgt.
5. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das Alkylphenol-Aldehydharz eine repetitive Struktureinheit der Formel



umfasst, worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht.

6. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die stickstoffhaltigen Polymeren ausgewählt sind aus

- a) Kammpolymeren, enthaltend Einheiten abgeleitet von Monomeren mit einem C_4 - bis C_{40} -Alkylrest und mindestens einem stickstoffhaltigen Comonomer,
- b) Copolymeren des Ethylens mit ethylenisch ungesättigten stickstoffhaltigen Comonomeren, und
- c) polymere Polyamine, hergestellt durch Kondensation eines aliphatischen primären Monoamins oder eines N-Alkyl-alkylendiamins mit Epichlorhydrin oder Glycidol.

7. Mineralöldestillate nach Anspruch 6, worin die stickstoffhaltigen Polymere sich von öllöslichen Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, öllöslichen Vinylestern und/oder öllöslichen Vinylethern ableiten, die einen C_1 - bis C_{40} -Alkylrest tragen.

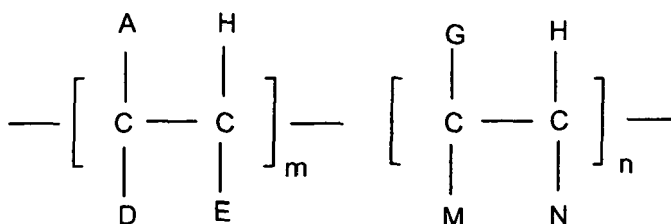
8. Mineralöldestillate nach Anspruch 6, worin die stickstoffhaltigen Polymere neben Ethylen 0,1 bis 15 mol-% stickstoffhaltiger Comonomere ausgewählt aus

- i) Alkylaminoacrylaten bzw. -methacrylaten ,
- ii) Alkylacrylamiden und -methacrylamiden ,
- iii) Vinylamiden,
- iv) Aminoalkylvinylethern,
- v) ethylenisch ungesättigten Aminen und/oder
- vi) eine Vinylgruppe tragenden Heterozyklen enthalten.

9. Mineralöldestillate nach Anspruch 6, worin die stickstoffhaltigen Polymere Kondensationsprodukte aus primären Alkylaminen oder N-Alkyl-alkylendiaminen, deren Alkylreste 8 bis 24 und deren Alkylrest 2 bis 6 C-Atome besitzt, und Epichlorhydrin bzw. Glycidol im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:1,5 mit Kondensationsgraden von 2 bis 20 sind.

10. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin zusätzlich Copolymere aus Ethylen und 6 bis 21 mol-% Vinylester, Acrylester, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene enthalten sind.

11. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin zusätzlich Kammpolymere der Formel



enthalten sind, worin

A R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';
 D H, CH₃, A oder R";
 E H, A;
 G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
 M H, COOR", OCOR", OR", COOH;
 N H, R", COOR", OCOR", einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 50 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

bedeuten.

12. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, worin zusätzlich Polyoxyalkylenverbindungen enthalten sind, die Ester, Ether und Ether/Ester sind, welche mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen.
13. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin zusätzlich Copolymere enthalten sind, die neben Struktureinheiten von Ethylen Struktureinheiten, die sich von α -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten, enthalten, und die Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen.
14. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, worin zusätzlich Polysulfone enthalten sind, die sich von Olefinen mit 6 bis 20 C-Atomen ableiten.
15. Mineralöldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, worin zusätzlich Paraffindispersatoren enthalten sind, welche Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Verbindungen, die mindestens eine Acylgruppe enthalten, sind, wobei die Fettamine Verbindungen der Formel $NR^6R^7R^8$ sind, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(A-O)_x-E$ oder $-(CH_2)_n-NYZ$ bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl, und n = 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C_1 - C_{30} -Alkyl oder $-(A-O)_x$ bedeuten.
16. Verwendung von Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz und bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, zur Verbesserung der Leitfähigkeit vom Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit vom mindestens 50 pS/m aufweisen.
17. Verwendung von mindestens einem Alkylphenol-Aldehydharz zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, in einer Menge, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit vom mindestens 50 pS/m aufweisen.
18. Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, indem man den Mineralöldestillaten Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, und, bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz, 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, zusetzt, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit vom mindestens 50 pS/m aufweisen.
19. Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens eines stickstoffhaltigen Polymers enthalten, indem man den Mineralöldestillaten 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes zusetzt, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.
20. Additive für Mineralöldestillate mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die mindestens ein Alkylphenol-

EP 1 749 873 A2

Aldehydharz und mindestens ein stickstoffhaltiges Polymer, ausgewählt aus

- a) Kammpolymeren, enthaltend Einheiten abgeleitet von Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Vinyl-
estern und/oder Vinylethern und mindestens einem stickstoffhaltigen Comonomer,
- b) Copolymeren des Ethylens mit ethylenisch ungesättigten stickstoffhaltigen Comonomeren, und
- c) polymere Polyamine, hergestellt durch Kondensation eines aliphatischen primären Monoamins oder eines
N-Alkyl-alkylendiamins mit Epichlorhydrin oder Glycidol,

im Massenverhältnis 9:1 bis 1:9 enthalten.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1088045 A [0005]
- EP 1502938 A [0006]
- EP 1274819 A [0007]
- EP 0964052 A [0008]
- US 4356002 A [0009] [0010] [0084]
- EP 0271738 B [0049]
- EP 0922716 A [0049]
- US 3917466 A [0056]
- US 4211534 A [0072]
- EP 0398101 A [0072]
- EP 0154177 A [0072]
- EP 0777712 A [0072]
- EP 0413279 A [0072]
- EP 0606055 A [0072]
- EP 0909305 A [0093]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Chemie Lexikon. Thieme Verlag, 1988, vol. 4, 3351 ff [0025]
- Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie. vol. 19, 169-178 [0047]