



(11) **EP 1 749 874 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: **06013804.7**

(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 102005035275**

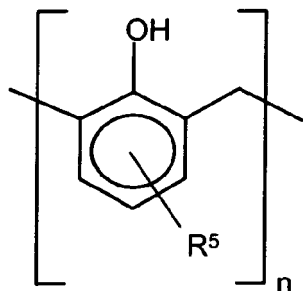
(71) Anmelder: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias**
55296 Harxheim (DE)
• **Reinamm, 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) Mineralöldestillate mit einem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, 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 (Bestandteil I), das ein Strukturelement der Formel



umfasst, worin R⁵ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl, O-R⁶ oder O-C(O)-R⁶, R⁶ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, und 0,1 bis 200 ppm mindestens einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, wobei solche Mineralöldestillate ausgeschlossen sind, in denen zwischen 0,001 und 10 ppm eines öllöslichen, organischen Sulfonsäure-Ammoniumsalzes enthalten sind.

EP 1 749 874 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylphenol-Aldehydharzen und öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen zur Verbesserung der Leitfähigkeit wasserarmer Mineralöldestillate, sowie die additivierten Mineralöldestillate.

[0002] Der Gehalt von Mineralöldestillaten 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 Mineralöldestillate 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 Mineralöldestillaten 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, 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 polare öllösliche Stickstoffverbindungen, die insbesondere Winterdieselskraftstoffen als Paraffindispersatoren zugesetzt werden und einer Sedimentation der in der Kälte ausfallenden Paraffinkristalle entgegenwirken.

[0005] EP-A-0 857 776 offenbart die Verwendung von Alkylphenolharzen in Kombination mit Ethylen-Copolymeren und stickstoffhaltigen Paraffindispersatoren zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Mitteldestillaten.

[0006] 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.

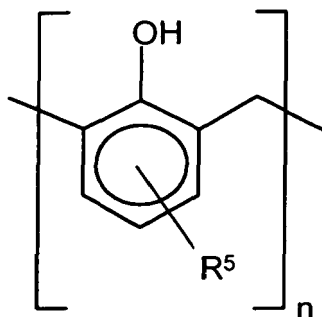
[0007] Die meisten der kommerziell eingesetzten Leitfähigkeitsverbesserer enthalten als Wirkstoffkomponente Metallionen und/oder Polysulfone. Bei Polysulfonen handelt es sich um Copolymere aus SO_2 und Olefinen. Asche bildende wie auch schwefelhaltige Additive sind für den Einsatz in schwefelarmen Brennstoffen jedoch prinzipiell unerwünscht. Die Wirksamkeit der als weitere Additivkomponente bekannten polaren 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, das nicht zur Steigerung der Leitfähigkeit beiträgt sondern vielmehr zu erhöhter Korrosionswirkung führt und in der Kälte die Gefahr von Eisbildung und dadurch bedingte Verstopfungen von Förderleitungen und Filtern birgt.

[0008] Aufgabe vorliegender Erfindung war es somit, ein gegenüber dem Stand der Technik in seiner Wirksamkeit überlegenes Additiv zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit speziell von Mineralöldestillaten mit niedrigem Wassergehalt, speziell von aromatenarmen Mineralöldestillaten, 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 auch keine schwefelhaltigen Verbindungen enthalten.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wasserarme Mineralöle durch Zugabe geringer Mengen an Phenolharzen (Bestandteil I) und polaren öllöslichen Stickstoffverbindungen (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 additivierten Öle zeigen eine stark erhöhte Leitfähigkeit und sind somit insbesondere bei niedrigen Temperaturen wesentlich sicherer

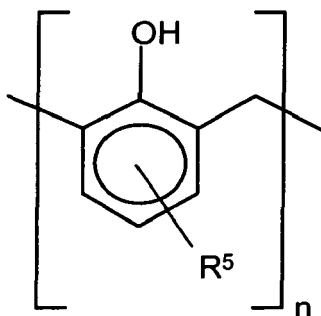
zu handhaben.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz (Bestandteil I), das ein Strukturelement der Formel



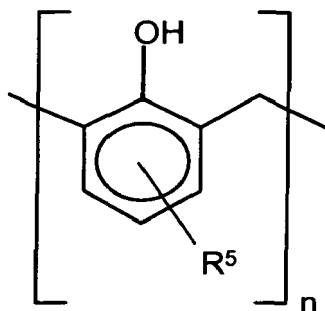
worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthält und, bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz oder die Alkylphenol-Aldehydharze, 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöledestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, in einer Menge so dass die Mineralöledestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöledestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, indem man den Mineralöledestillaten Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz (Bestandteil I), das ein Strukturelement der Formel



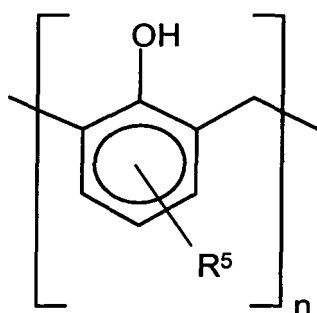
worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthält und, bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz oder die Alkylphenol-Aldehydharze, 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, zusetzt, so dass die Mineralöledestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m erreichen.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöledestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung enthalten, indem man den Mineralöledestillaten 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes, das ein Strukturelement der Formel



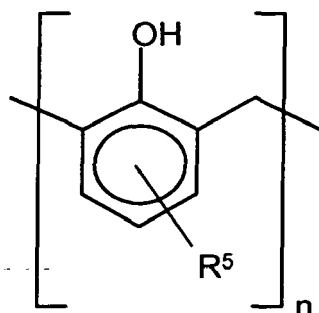
enthält, worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, zusetzt, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.

[0013] 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 von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, in einer Menge so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mineralöldestillate mit einem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, 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 (Bestandteil I), 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 einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung

(Bestandteil II) enthalten.

[0015] 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.

[0016] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bezogen auf das Alkylphenolharz oder die Alkylphenol-Aldehydharze 0,2 bis 6 Gewichtsteile und speziell 0,3 bis 3 Gewichtsteile mindestens einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung.

[0017] 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 einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung 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 polarer, öllöslicher Stickstoffverbindung bzw. Stickstoffverbindungen verwendet.

[0018] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mineralöldestillate 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 einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mineralöldestillate 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 polarer, öllöslichen Stickstoffverbindung bzw. Stickstoffverbindungen.

[0019] 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 Mineralöldestillaten verwendet, die 0,2 bis 50 ppm und speziell 0,25 bis 25 ppm, wie beispielsweise 0,3 bis 20 ppm, mindestens einer polaren, öllöslichen Verbindung enthalten.

[0020] Die in ihrer elektrischen Leitfähigkeit verbesserten erfindungsgemäßen Mineralöldestillate besitzen eine elektrische Leitfähigkeit von bevorzugt mindestens 60, insbesondere mindestens 75 pS/m.

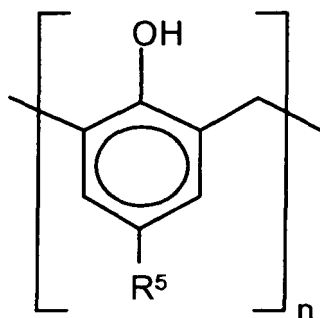
[0021] Alkylphenol-Aldehyd-Harze als Bestandteil I sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351 ff. beschrieben. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere solche Alkylphenol-Aldehydharze, die sich von Alkylphenolen mit ein oder 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.

[0022] Geeignete Alkylphenolharze können auch Struktureinheiten weiterer Phenolanaloge wie Salicylsäure, Hydroxybenzoesäure sowie deren Derivate wie Ester, Amide und Salze enthalten oder aus ihnen bestehen.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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 -Alkenyl wie beispielsweise für C_6 - C_{12} -Alkyl oder -Alkenyl. Besonders bevorzugt steht R^5 für C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{20} -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.

[0026] 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, insbesondere zwischen 1.000 und 10.000 wie beispielsweise zwischen 2.000 und 3.500 g/Mol.

[0027] 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.

[0028] 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 beispielsweise [®]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-Mesitylsulfonsäure, 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.

[0029] Bei den als Bestandteil II erfindungsgemäß geeigneten polaren öllöslichen Stickstoffverbindungen handelt es sich vorzugsweise um Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten. Bei den bevorzugten Aminen handelt es sich um Verbindungen der Formel $NR^6R^7R^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -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. 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 gI₂/g, bevorzugt weniger als 60 gI₂/g und insbesondere zwischen 1 und 10 gI₂/g. Besonders bevorzugt sind sekundäre Fettamine, in denen zwei der Gruppen R⁶, R⁷ und R⁸ für C₈-C₃₆-Alkyl, C₆-C₃₆-Cycloalkyl, C₈-C₃₆-Alkenyl, insbesondere für C₁₂-C₂₄-Alkyl, C₁₂-C₂₄-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 Ket-

5 tenschnitte auf Basis natürlicher Rohstoffe wie z.B. Cocosfettamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Di(hydriertes Talgfett)amin. Bevorzugte Aminderivate sind Aminsalze, Imide und/oder Amide wie beispielsweise Amidammoniumsalze sekundärer Fettamine, insbesondere von Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und

10 Distearylamin. Besonders bevorzugte polare öllösliche Stickstoffverbindungen als Bestandteil II enthalten mindestens eine zu einem Ammoniumsalz umgesetzte Acylgruppe. Speziell enthalten sie mindestens zwei wie beispielsweise mindestens drei oder mindestens vier und bei polymeren Stickstoffverbindungen auch fünf und mehr Ammoniumgruppen.

[0030] Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



[0031] 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

20 enthalten. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Malein-, Fumar-, Croton-, Itacon-, Bernsteinsäure, C₁-C₄₀-Alkenylbernsteinsäure, Adipin-, Glutar-, Sebacin-, und Malonsäure sowie Benzoe-, Phthal-, Trimellit- und Pyromellitsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetra-essigsäure 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

25 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

30 Kohlenstoffzahl auf den an die Doppelbindung gebundenen Alkylrest. Besonders geeignete Comonomere sind Olefine mit endständiger Doppelbindung. Die Molekulargewichte der polymeren Carbonylverbindungen liegen bevorzugt zwischen 500 und 50.000, besonders bevorzugt zwischen 1.000 und 20.000 wie beispielsweise zwischen 2.000 und 10.000.

[0032] Besonders bewährt haben sich öllösliche polare Stickstoffverbindungen, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-,

35 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 öllösliche polare Stickstoffverbindungen geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere öllösliche polare Stickstoffverbindungen sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154

40 177, 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 Polyoxyalkylenethern niedriger ungesättigter Alkohole.

[0033] Besonders bevorzugt als polare öllösliche Stickstoffverbindungen sind Umsetzungsprodukte von Copolymeren, die sich von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und α -Olefinen ableiten mit sekundären Fettaminen.

[0034] Eine weitere Gruppe von besonders bevorzugten polaren öllöslichen Stickstoffverbindungen als Bestandteil II sind acylierte Stickstoffverbindungen, die durch Umsetzung von Mono- wie auch Polycarbonsäuren mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen bzw. deren reaktiven Äquivalenten mit Aminen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom tragen, ableiten. Carbonsäure und Amin sind dabei über Amid-, Imid-, Amidin- oder Ammoniumcarboxylatfunktion miteinander

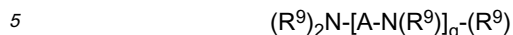
45 verknüpft.

[0035] Geeignete Mono- und Polycarbonsäuren sind beispielsweise substituierte Bernstein- und Propionsäuren sowie deren Ester und Anhydride. Der über eine C-C-Bindung an die Acylgruppe bzw. Acylgruppen gebundene Kohlenwasserstoffrest dieser Acylierungsmittel trägt bis zu 400, bevorzugt 30 bis 50 C-Atome. Bevorzugt handelt es sich um einen Alkyl- oder Alkenylrest. Bevorzugt ist dieser verzweigt. Er kann eine oder zwei Doppelbindungen enthalten, bevorzugt ist er im wesentlichen gesättigt. Er leitet sich von Olefinen wie beispielsweise Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Octadecen oder Eicosen insbesondere mit endständiger Doppelbindung und bevorzugt von Homo- und Copolymeren von

50 Mono- und Diolefinen mit 2 bis 6 C-Atomen wie Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten, Butadien, Isopren und 1-Hexen ab. Besonders bevorzugte Alkylreste sind Poly(isobutylene). Diese sind zum Beispiel durch Polymerisation eines C₄-Raffineriestroms mit einem Gehalt von 35 bis 75 Gew.-% Buten-1 und 30 bis 60 % Isobuten in Gegenwart eines Lewis-

Katalysators wie Aluminiumtrichlorid zugänglich.

[0036] Geeignete Aminoverbindungen zur Herstellung der acylierten Stickstoffverbindungen sind neben Ammoniak Amine mit Alkylresten mit bis zu 30 C-Atomen, Polyamine der Formel



worin jedes R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen steht, wobei jedoch mindestens ein R^9 für Wasserstoff steht, q für eine ganze Zahl von 1 bis 10 und A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht, sowie mit Heterozyklen substituierte Polyamine und aromatische Polyamine. Besonders geeignet sind Mischungen von Polyaminen wie typischerweise Mischungen von Poly(ethylenaminen). Beispielsweise seien genannt: Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Di(ethylen)triamin, Tri(ethylen)tetramin, Tetra(ethylen)pentamin, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N'-bis-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N-(3-Hydroxybutyl)tetra(methylen)diamin, N-2-Aminoethylpiperazin, N-2- und N-3-Aminopropylmorpholin, N-3-(Dimethylamino)-propylpiperazin, 2-Heptyl-3-(2-aminopropyl)imidazolin, 1,4-bis(2-Aminoethyl)-piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin sowie verschiedene Isomere des Phenylendiamins und des Naphthalindiamins.

[0037] Eine typische und besonders bevorzugte acylierte Stickstoffverbindung ist durch Umsetzung eines Poly(isobutylen)bernsteinsäureanhydrids oder -esters, dessen Poly(isobutylen)-Rest zwischen 50 und 400 C-Atome trägt, mit einer Mischung von Poly(ethylenaminen) mit etwa 3 bis 7 Stickstoffatomen und etwa 1 bis 6 Ethyleneinheiten erhältlich.

[0038] Auch Umsetzungsprodukte ungesättigter Poly(isobutylene) mit 50 bis 400 C-Atomen mit Poly(ethylenaminen) mit etwa 3 bis 7 C-Atomen und etwa 1 - 6 Ethyleneinheiten sowie deren Mischungen sind als polare öllösliche Stickstoffverbindungen geeignet.

[0039] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zwecks einfacherer Handhabung bevorzugt als Konzentrate eingesetzt, die 10 bis 90 Gew.-% und bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% wie beispielsweise 25 bis 50 Gew.-% an Lösemittel enthalten. Bevorzugte Lösemittel sind höhersiedende aliphatische, 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.

[0040] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhöhen die Leitfähigkeit von Mineralölen 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 Kälteeigenschaften insbesondere von Mitteldestillaten wie Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl verbessern, kann durch ihren Einsatz in Gebieten bzw. zu Zeiten, in denen auf Grund der klimatischen Bedingungen bisher keine Paraffindispersatoren eingesetzt werden, eine deutliche Einsparung bei der Gesamtadditivierung der Öle erreicht werden, da keine zusätzlichen Leitfähigkeitsverbesserer eingesetzt werden müssen. Da die erfindungsgemäßen Additive gleichzeitig die Kälteeigenschaften der additivierten Öle verbessern, können zudem 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.

[0041] 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.

[0042] Die erfindungsgemäßen Additive können Mineralöldestillaten zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit auch in Kombination mit weiteren Additiven wie beispielsweise Ethylen-Copolymeren, Kammpolymeren, Polyoxyalkylenverbindungen und/oder Olefincopolymeren zugesetzt werden.

[0043] Die vorliegende Erfindung stellt somit ein neues Additivpaket zur Verfügung, das über die Verbesserung der Kälteeigenschaften insbesondere die antistatischen Eigenschaften von aromatenarmen Mineralölen verbessert.

[0044] Die erfindungsgemäßen Additive für Mineralöldestillate enthalten so in einer bevorzugten Ausführungsform neben den Bestandteilen I und II noch ein oder mehrere der Komponenten III bis VI.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 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 Versätsäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester.

[0049] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Ethylen-Copolymere Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 1 worin R^1 für C_4 bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_4 bis C_{16} -Alkyl, speziell C_6 - bis C_{12} -Alkyl steht.

[0050] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_4 - bis C_{16} -Alkyl, speziell C_6 - bis C_{12} -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.

[0051] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



worin R^4 C_1 - bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_4 - bis C_{16} -Alkyl, speziell C_6 - bis C_{12} -Alkyl bedeutet. Beispielsweise seien genannt Methylvinylether, Ethylvinylether, isoButylvinylether. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0052] 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.

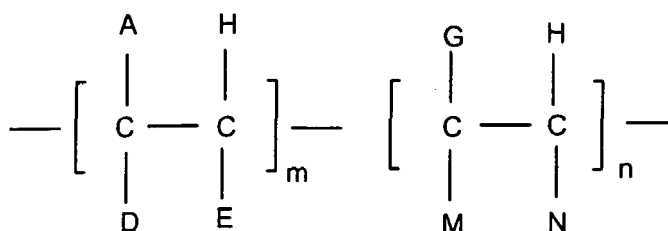
[0053] Besonders bevorzugt sind Terpolymerisate, die außer Ethylen 3,5 bis 20 mol-%, insbesondere 8 bis 15 mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 mol-%, insbesondere 0,2 bis 5 mol-% mindestens eines längerkettigen und bevorzugt verzweigten Vinylesters wie beispielsweise 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester oder Neodecansäurevinylester enthalten, wobei der gesamte Comonomergehalt der Terpolymerisate vorzugsweise zwischen 8 und 21 mol-%, insbesondere zwischen 12 und 18 mol-% liegt. Weitere besonders bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 8 bis 18 mol-% Vinylestern von C_2 - bis C_{12} -Carbonsäuren noch 0,5 bis 10 mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

[0054] 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 $\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$ -Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 $\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$ -Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

[0055] 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.

[0056] 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.

[0057] Geeignete Kammpolymere (Bestandteil IV) 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.

[0058] 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(isobutylen) 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-Hexadcan-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.

[0059] Als weitere Komponente geeignete Polyoxyalkylenverbindungen (Bestandteil V) 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.

[0060] Geeignete Polyole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole und deren Mischpolymere mit einem Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 5000, vorzugsweise 200 bis 2000. Weiterhin geeignet sind Alkoxylate 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 Alkoxylate sind solche mit 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro mol Polyol. Ester sind besonders bevorzugt.

[0061] 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.

[0062] Geeignete Olefincopolymere (Bestandteil VI) 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 Ole-

fincopolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

[0063] 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.

[0064] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispergatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Lubricity-Additiven, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

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.

[0065] Die erfindungsgemäßen Additive sind geeignet, die elektrostatischen Eigenschaften sowie die Kaltfließ Eigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Insbesondere erhöhen sie die elektrische Leitfähigkeit der additvierten Öle und ermöglichen so eine sichere Handhabung zum Beispiel beim Umpumpen und Verladen. 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.

[0066] 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 solchen 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. Besondere Vorteile zeigen sie in Mineralödestillaten mit niedrigem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, insbesondere weniger als 19 Gew.-%, speziell weniger als 18 Gew.-% wie beispielsweise weniger als 17 Gew.-%. Der Wassergehalt solcher Öle liegt oftmals 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. 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.

[0067] 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.

[0068] Beispiele für geeignete Biokraftstoffe sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl, Fischöle 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.

[0069] 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, Petroselinssäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäu-

re, 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.

[0070] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 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.

[0071] 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

Tabelle 1: Charakterisierung der Testöle:

[0072] 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

[0073] Folgende Additive wurden eingesetzt:

(A) Charakterisierung der eingesetzten Alkylphenolharze

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 alkoxiliertes Nonylphenolharz gemäß A2 (Vergleich).

(B) Charakterisierung der eingesetzten Stickstoffverbindungen B

B1 Umsetzungsprodukt eines Dodecenyl-Spirobis lactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem

EP 1 749 874 A2

Talgfettamin, hergestellt gemäß EP 0413279.

B2 Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C_{14/16}- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, hergestellt gemäß EP 0606055.

B3 Umsetzungsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und 2 Äquivalenten Di(hydriertem Talgfett)amin, hergestellt gemäß EP 0 061 894.

B4 Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin zum Amid-Ammoniumsalz, hergestellt gemäß EP 0 398 101.

B5 Umsetzungsprodukt aus Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid und Tetraethylenpentaamin.

[0074] Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie in THF gegen Poly(ethylenglykol)-Standards. Die Additive A und B wurden als 50 %ige Einstellungen in Solvent Naphtha, einem kommerziellen Gemisch hochsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mitteldestillaten

[0075] 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 in Testöl 1

Bsp. Nr.	Dosierate Additiv A		Dosierate Additiv B		B Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°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	A4	-	-	5	3
8 (Vgl.)	25 ppm	A6	-	-	3	1
9 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B2	3	2
10 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B2	3	2
11 (Vgl.)	-	-	50 ppm	B2	8	5
12 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B3	1	1
13 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B3	2	2
14 (Vgl.)	-	-	50 ppm	B3	4	4
15 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B4	3	2
16 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B4	5	4
17 (Vgl.)	-	-	50 ppm	B4	7	5
18 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B5	4	3
19	7 ppm	A2	3 ppm	B2	44	57
20	3 ppm	A2	7 ppm	B2	57	68
21	16 ppm	A2	8 ppm	B2	120	204
22	8 ppm	A2	16 ppm	B2	141	225
23	15 ppm	A2	35 ppm	B2	341	615

EP 1 749 874 A2

(fortgesetzt)

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv		B Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°C	@ 10°C
24	8 ppm	A1	16 ppm	B2	110	161
25	16 ppm	A1	8 ppm	B2	99	126
26	8 ppm	A2	16 ppm	B3	77	94
27	15 ppm	A2	15 ppm	B3	136	147
28	10 ppm	A2	15 ppm	B4	64	71
29	15 ppm	A2	7 ppm	B4	77	82
30	8 ppm	A2	16 ppm	B5	110	130
31	5 ppm	A3	10 ppm	B2	125	196
32	5 ppm	A4	10 ppm	B2	115	126
33 (Vgl.)	8 ppm	A6	16 ppm	B2	24	18

[0076] Beispiel 34: Bei weiterer Abkühlung der Zusammensetzung gemäß Beispiel 22 auf 0 °C wurde eine Leitfähigkeit von 353 pS/m gemessen.

Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit in Testöl 2

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv B		Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°C	@ 10°C
35 (Vgl.)	25 ppm	A1	-	-	1	0
36 (Vgl.)	10 ppm	A2	-	-	2	0
37 (Vgl.)	25 ppm	A2	-	-	4	2
38 (Vgl.)	25 ppm	A5	-	-	3	1
39 (Vgl.)	25 ppm	A6	-	-	2	1
40 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B1	3	1
41 (Vgl.)	-	-	10 ppm	B2	2	2
42 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B2	6	3
43 (Vgl.)	-	-	25 ppm	B5	4	2
44	10 ppm	A1	15 ppm	B1	109	132
45	16 ppm	A1	8 ppm	B2	170	243
46	8 ppm	A2	16 ppm	B2	268	430
47	15 ppm	A2	35 ppm	B2	461	890
48	8 ppm	A5	16 ppm	B2	279	415
49	10 ppm	A3	10 ppm	B5	252	337
50 (Vgl.)	10 ppm	A6	5 ppm	B2	24	16
51 (Vgl.)	8 ppm	A6	16 ppm	B2	54	38

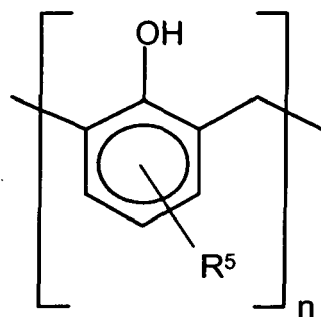
Tabelle 4: Elektrische Leitfähigkeit in Testöl 3 (Vergleich)

Bsp. Nr.	Dosierrate Additiv A		Dosierrate Additiv B		B Leitfähigkeit [pS/m]	
					@ 25°C	@ 10°C
52	10 ppm	A2	-	-	19	12
54	10 ppm	A4	-	-	26	17
55	10 ppm	A6	-	-	25	18
57	-	-	3 ppm	B2	41	24
59	10 ppm	A2	3 ppm	B2	105	73
60	10 ppm	A4	3 ppm	B2	97	66
61	10 ppm	A6	3 ppm	B2	160	102

[0077] 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 additivierten Mineralöldestillate steigt mit fallender Temperatur an. Da die eingesetzten Additive zudem bekanntermaßen eine verbesserte Paraffindispersierung bewirken, kann eine vergleichbare Leitfähigkeit bei niedrigerer Additivdosierung 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

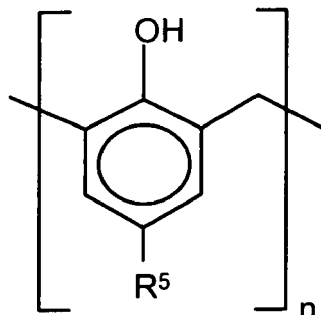
1. Verwendung von Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz (Bestandteil I), das ein Strukturelement der Formel



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 oder die Alkylphenol-Aldehydharze, 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, in einer Menge so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit vom mindestens 50 pS/m aufweisen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin der zur Kondensation des Alkylphenol-Aldehydharzes verwendete Aldehyd 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Alkylgruppe des Alkylphenol-Aldehydharzes 1 bis 200 Kohlenstoffatome umfasst.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehydharze 400 bis 20.000 g/mol beträgt.
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das Alkylphenol-Aldehydharz eine repetitive Struktureinheit der Formel



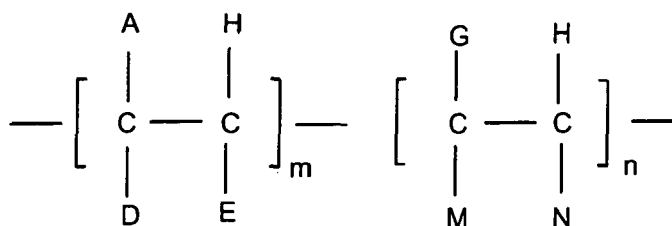
umfasst, worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die polare öllösliche Stickstoffverbindung Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formel $NR^6R^7R^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -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, mit Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe der Formel



umfassen, enthält.

7. Verwendung nach Anspruch 6, worin die Verbindungen der Formel $NR^6R^7R^8$ mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden, welche Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure mit Olefinen, Alkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkylvinylestern, Alkylvinylethern mit 2 bis 75 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sind, wobei bei Olefinen der an die Doppelbindung gebundene Alkylrest 2 bis 75 Kohlenstoffatome aufweist, und deren Molekulargewichte zwischen 400 und 20.000 liegen.
8. Verwendung nach Anspruch 6, worin die polare Stickstoffverbindung ein Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Mono- und/oder Polycarbonsäure und mindestens einem Amin, das mindestens ein acides Wasserstoffatom trägt, ist.
9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei zusätzlich Copolymere aus Ethylen und 6 bis 21 mol-% Vinylester, Acrylester, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene verwendet werden.
10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei zusätzlich Kammopolymere der Formel

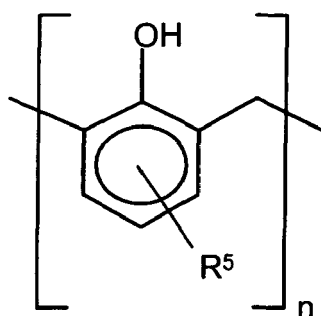


verwendet werden, worin

- 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

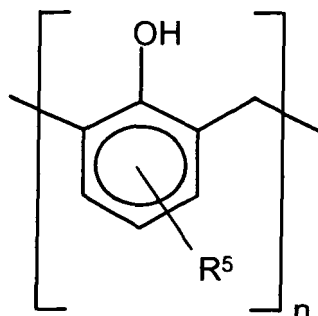
bedeuten.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei zusätzlich Polyoxyalkylenverbindungen verwendet werden, die Ester, Ether und Ether/Ester sind, welche mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen.
 12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei zusätzlich Copolymere verwendet werden, 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.
 13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei zusätzlich Polysulfone verwendet werden, die sich von Olefinen mit 6 bis 20 C-Atomen ableiten.
 14. Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralödestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, indem man den Mineralödestillaten Zusammensetzungen, die mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz (Bestandteil I), das ein Strukturelement der Formel



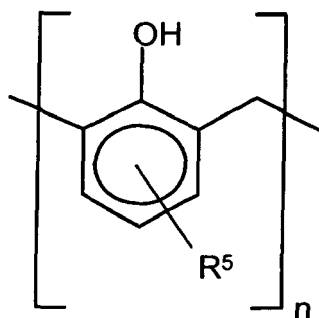
worin R⁵ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl, O-R⁶ oder O-C(O)-R⁶, R⁶ für C₁-C₂₀₀-Alkyl oder C₂-C₂₀₀-Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthält und, bezogen auf das Alkylphenol-Aldehydharz oder die Alkylphenol-Aldehydharze, 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, zusetzt, so dass die Mineralödestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m erreichen.

15. Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens einer polaren, öllöslichen Stickstoffverbindung enthalten, indem man den Mineralöldestillaten 0,1 bis 200 ppm mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes, das ein Strukturelement der Formel



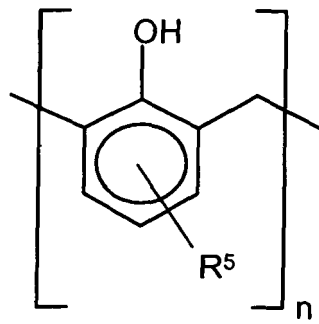
enthält, worin R^5 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl, $O-R^6$ oder $O-C(O)-R^6$, R^6 für C_1 - C_{200} -Alkyl oder C_2 - C_{200} -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, zusetzt, so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.

16. 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 von Mineralöldestillaten mit einem Wassergehalt von weniger als 150 ppm, die 0,1 bis 200 ppm mindestens einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) enthalten, in einer Menge so dass die Mineralöldestillate eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m aufweisen.

17. Mineralöldestillate mit einem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, 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 (Bestandteil I), 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 einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung (Bestandteil II) 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 0857776 A [0005]
- US 4356002 A [0006] [0007] [0065]
- US 4211534 A [0032]
- EP 0398101 A [0032] [0073]
- EP 0154177 A [0032]
- EP 0777712 A [0032]
- EP 0413279 A [0032] [0073]
- EP 0606055 A [0032] [0073]
- US 3917466 A [0041]
- EP 0061894 A [0073]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Chemie Lexikon. Thieme Verlag, 1988, vol. 4, 3351 ff [0021]