

(19)



(11)

EP 1 752 513 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.02.2007 Patentblatt 2007/07

(21) Anmeldenummer: **06013803.9**

(22) Anmeldetag: **04.07.2006**

(51) Int Cl.:

C10L 1/198 (2006.01)	C10L 1/223 (2006.01)
C10L 1/232 (2006.01)	C10L 1/233 (2006.01)
C10L 1/24 (2006.01)	C10L 10/00 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)	C10L 1/16 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)	C10L 1/224 (2006.01)
C10L 1/2387 (2006.01)	C10L 1/16 (2006.01)
C10L 1/195 (2006.01)	C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)	C10L 1/2387 (2006.01)

(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 102005035276**

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

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

- **Mikulecky, Klaus
60326 Frankfurt (DE)**
- **Cohrs, Carsten
84489 Burghausen (DE)**
- **Freundl, Hildegard
84508 Burgkirchen (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 Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05

bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II).

EP 1 752 513 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylphenol-Aldehydharzen und Salzen organischer aromatischer Basen mit Sulfonsäuren zur Verbesserung der Leitfähigkeit schwefelarmer Mineralöldestillate, sowie die additvierten Mineralöldestillate.

[0002] Der Gehalt von Mineralöldestillaten an schwefelhaltigen Verbindungen und Aromaten 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. 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. 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, 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. Die Wirkung der bekannten Harze und der sie enthaltenden Additivsysteme ist aber insbesondere in vielen schwefelarmen bzw. schwefelfreien Ölen noch nicht befriedigend.

[0004] GB-A-2 305 437 und GB-A-2 308 129 offenbaren Alkylphenol-Formaldehydharze als Pour Point Depressants für wachshaltige Flüssigkeiten wie Diesel, Schmieröl, Hydrauliköl, Rohöle. Die Kondensation der Alkylphenole mit Formaldehyd im Verhältnis 2:1 bis 1:1,5 kann in Gegenwart saurer Katalysatoren wie Schwefelsäure, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren durchgeführt werden. Das Harz kann anschließend bei Bedarf mit NaOH behandelt werden, um den sauren Katalysator in das Natriumsalz zu überführen und beispielsweise durch Filtration abzutrennen. In den Beispielen wird mit konzentrierter Schwefelsäure gearbeitet, die nach der Kondensation als Natriumsalz abfiltriert wird.

[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. Die Kondensation der Harze kann dabei unter Katalyse durch anorganische oder organische Säuren erfolgen, die gegebenenfalls nach nicht weiter spezifizierter Neutralisation im Produkt verbleiben. In den Beispielen erfolgt die Kondensation der Harze unter Katalyse durch Alkylbenzolsulfonsäure, die anschließend mit KOH bzw. NaOH neutralisiert wird.

[0006] EP-A-1 088 045 offenbart, dass Alkylphenolharze mit Aminen, die mindestens einen Kohlenwasserstoffrest tragen, kombiniert werden können. Gemäß den Beispielen handelt es sich dabei um Salze der Alkylphenolharze, bei denen knapp die Hälfte der phenolischen OH-Gruppen mit sekundären Alkylaminen neutralisiert werden.

[0007] EP-A-0 381 966 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Novolaken durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden unter azeotropem Auskreisen von Wasser. Als geeignete Katalysatoren werden starke Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure und ihre sauren Derivate, genannt. Diese können vor der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs neutralisiert werden, vorzugsweise mit Metallhydroxiden oder Aminen. In den Beispielen wird durchweg mit Schwefelsäure katalysiert, die anschließend mit Natronlauge neutralisiert wird.

[0008] EP-A-0 311 452 offenbart Alkylphenol-Formaldehyd-Kondensate als Kälteadditive für Brennstoffe und Schmieröle. Als Katalysator wird p-Toluolsulfonsäure verwendet, die als solche im Harz verbleibt.

[0009] EP-A-1482024 offenbart Kondensate aus p-Hydroxybenzoesäureestern und Aldehyden bzw. Ketonen als Kälteadditive für Brennstofföle. Die Kondensation erfolgt hierbei in Gegenwart saurer Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, die als solche im Produkt verbleiben.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Alkylphenolharzen 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.

[0011] Als Katalysatoren für die Kondensationsreaktionen von Alkylphenol und Aldehyd sind neben Carbonsäuren wie Essigsäure und Oxalsäure insbesondere starke Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure sowie Sulfonsäuren gebräuchliche Katalysatoren. Üblicherweise verbleiben diese nach Beendigung der Reaktion als solche oder in neutralisierter Form im Produkt.

[0012] Aus dem Stand der Technik ist bekannt, den für die Kondensation des Alkylphenolharzes eingesetzten Kata-

lysator mit einer Base zu neutralisieren. In der Praxis werden dazu üblicherweise Basen wie Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt, die zur Bildung von Natrium- bzw. Kaliumsalzen dieser starken Säuren führen. Für den Einsatz als Brennstoffadditive sind derartige Salze jedoch unerwünscht, da sie aus dem Öl in kristalliner Form ausfallen und Leitungs- bzw. Filterverstopfungen verursachen können sowie bei der Verbrennung zu unerwünschten Rückständen (Asche) führen.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es somit, ein Additiv zur Verbesserung sowohl der Leitfähigkeit als auch der Kälteeigenschaften von Mineralödestillaten zu finden.

[0013] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Mineralöle, die Alkylreste tragende Phenolharze enthalten durch Zugabe geringer Mengen öllöslicher Salze aus organischen aromatischen Basen und Sulfonsäuren deutlich in ihrer elektrischen Leitfähigkeit verbessert werden können. Der mit Salzen aromatischer Basen erzielbare Effekt ist dabei zudem ausgeprägter als bei entsprechenden Alkalisalzen und Ammoniumsalzen auf Basis aliphatischer Amine. Vermutlich ist die Salzbildung in den erfindungsgemäßen Mischungen wesentlich selektiver und die im Vergleich zu Alkalibasen und aliphatischen Aminen schwachen aromatischen Basen bevorzugen eine Salzbildung mit den starken Sulfonsäuren und weniger mit den nur schwach sauren phenolischen OH-Gruppen. Die so additvierten Öle zeigen eine stark erhöhte Leitfähigkeit und sind somit wesentlich sicherer zu handhaben.

[0014] Weiterhin wurde gefunden, dass durch Zugabe geringer Mengen öllöslicher Salze aus aromatischen Basen und Sulfonsäuren gleichzeitig die Wirksamkeit der Alkylreste tragenden Phenol-Aldehydharze als Kälteadditive, insbesondere als Paraffindispersatoren, gesteigert wird und zudem auch nach längerer Lagerung des Alkylphenol-Aldehydharzes bzw. eines das Alkylphenol-Aldehydharz enthaltenden Additivpakets erhalten bleibt. Vermutlich beruht dies auf einer Unterdrückung der Zersetzung der Alkylphenolharze zu intensiv gefärbten Phenoxy- und Phenoxonium-Radikalen.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind somit Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,005 bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II).

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mineralödestillate mit einem Schwefelgehalt von weniger als 350 ppm, enthaltend 5 bis 500 ppm einer Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II).

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II), zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralödestillaten mit einem Schwefelgehalt von weniger als 350 ppm.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II), zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit von Mineralödestillaten mit einem Schwefelgehalt von weniger als 350 ppm.

[0019] Die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze können dem Mineralödestillat bzw. dem Alkylphenol-Aldehydharz als solches zugesetzt werden. Bevorzugt werden sie durch Umsetzung der zur sauren Kondensation des Alkylphenol-Aldehydharzes als Katalysator eingesetzten Sulfonsäure mit der entsprechenden aromatischen Base in Gegenwart der Alkylphenol-Aldehydharze hergestellt. Alternativ können sie durch Umsetzung einer zur basischen Kondensation des Alkylphenol-Aldehydharzes als Katalysator eingesetzten aromatischen Base mit entsprechenden Sulfonsäuren in Gegenwart der Alkylphenol-Aldehydharze hergestellt werden.

[0020] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% wie beispielsweise 0,5 bis 4 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure.

[0021] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mineralödestillate 10 bis 150 und speziell 10 bis 100 ppm mindestens eines Alkylphenolharzes sowie 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% wie beispielsweise 1 bis 4 Gew.-% mindestens eines Sulfonsäuresalzes bezogen auf das Alkylphenolharz.

[0022] Zur Verbesserung von Leitfähigkeit und/oder Kaltfließfähigkeit von Mineralödestillaten werden bevorzugt Zusammensetzungen verwendet, die mindestens ein Alkylphenolharz und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% wie beispielsweise 1 bis 4 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure enthalten.

[0023] Die in ihrer elektrischen Leitfähigkeit verbesserten erfindungsgemäßen Mineralödestillate besitzen eine elektrische Leitfähigkeit von bevorzugt mindestens 50 pS/m, speziell von mindestens 70 pS/m wie beispielsweise von mindestens 90 pS/m.

[0024] Zur Herstellung der Sulfonsäuresalze besonders geeignete Sulfonsäuren sind alle öllöslichen Verbindungen, 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 C₁-C₂₈-Alkylresten und insbesondere solche mit C₃-C₂₂-Alkylresten. Bevorzugt tragen die alkylaromatischen Sulfonsäuren ein oder zwei Alkylreste, insbesondere einen Alkylrest. Die zu Grunde liegenden Arylgruppen sind bevorzugt mono- und bzyklisch, insbesondere monozyklisch. In einer bevorzugten Ausführungsform tragen die Arylgruppen keine Carboxylgruppen und speziell tragen sie nur Sulfonsäure- und Alkylgruppen. 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. Öllöslich bedeutet hier, dass die genannten Verbindungen mindestens zu 1 Gew.-% in aromatischen Lösemitteln wie beispielsweise Toluol löslich sind.

[0025] Geeignete aromatische Basen sind insbesondere öllösliche Verbindungen, die ein cyclisches, durchkonjugiertes Kohlenwasserstoffgerüst mit $4n+2$ π -Elektronen, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, bevorzugt zwischen 2 und 4 und insbesondere 1 oder 2 ist, sowie mindestens ein zur Salzbildung befähigtes Heteroatom enthalten. Dieses Heteroatom kann z.B. bei sogenannten Heteroaromaten Bestandteil des aromatischen Ringsystems sein, es kann aber auch an diesen Ring gebunden sein. Bevorzugt ist es Bestandteil des aromatischen Ringsystems. Geeignete Heteroatome sind Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, besonders bevorzugtes Heteroatom ist Stickstoff. Bevorzugt ist mindestens ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms nicht an der Ausbildung des aromatischen π -Elektronensystems beteiligt.

[0026] Das aromatische System kann mono-, di- oder auch polyzyklisch sein. Bevorzugt enthält es einen oder mehrere fünf- und/oder sechsgliedrige Ringe mit einem π -Elektronensextett. Besonders bevorzugt ist es monocyclisch und fünf- oder sechsgliedrig. Es kann weitere Substituenten wie beispielsweise Alkyl-, Alkyl- und/oder Phenylreste, aber auch funktionelle Gruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Ester-, Amid- und/oder Aminogruppen tragen, soweit diese eine Salzbildung nicht beeinträchtigen. Gegebenenfalls anwesende Alkyl- und Alkenylreste können linear, verzweigt oder cyclisch sein und mit dem aromatischen System an einer oder zwei Stellen verknüpft sein.

[0027] Geeignete aromatische monocyclische Basen sind beispielsweise Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Nicotinamid, Dihydrochinolin, Aminopyridin, Anilin, N,N-Dimethylanilin, Toluidin, Phenylendiamin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Imidazol, Pyrazol, Histamin, Triazin, Triazol, Oxazol, Isoxazol, Thiazol und Isothiazol sowie p-Phenylendiamin, 2-(N,N-Dimethylamino)pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin und 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin.

[0028] Geeignete aromatische polycyclische Basen sind beispielsweise Chinolin, Isochinolin, 6-Methylchinolin, 2-Aminochinolin, 5-Dimethylaminochinolin, 7-Dimethylaminochinolin, Benzimidazol, Purin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, Acridin, Phenanthrolin und Phenazin sowie 1,5-Diaminonaphthalin, 1,8-Diaminonaphthalin und Diaminochinazolin.

[0029] Besonders bevorzugte Basen sind mono- und bicyclische stickstoffhaltige Aromaten wie Pyridin, Chinolin, Imidazol sowie deren Derivate.

[0030] Die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze werden durch Umsetzung der Sulfonsäuren mit 0,8 bis 10 Mol aromatischer Base, bevorzugt 0,9 bis 5 Mol aromatischer Base, besonders bevorzugt 0,95 bis 2 Mol aromatischer Base, wie beispielsweise etwa equimolar, hergestellt. Dabei wird insbesondere bei mehrbasischen Sulfonsäuren und/oder Basen die Molzahl der insgesamt umgesetzten Säure- und Basengruppen betrachtet. Die erfindungsgemäßen Additive und die sie enthaltenden Mineralöldestillate können demzufolge bezogen auf die Sulfonsäure auch mehr als equimolare Mengen an aromatischer Base enthalten. Alkylphenol-Aldehyd-Harze 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 1 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 1 - 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. 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 im molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 andererseits besonders bewährt.

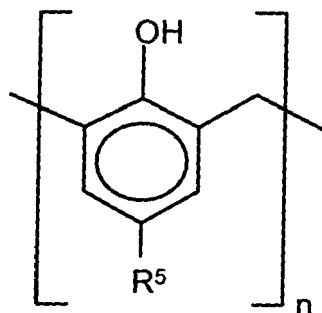
[0031] Geeignete Alkylphenolharze können auch Struktureinheiten weiterer Phenolanaloge wie Salicylsäure, Hydroxybenzoesäure sowie deren Derivate wie Ester, Amide und Salze enthalten oder aus ihnen bestehen.

[0032] 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.

[0033] Das mittels Gelpermeationschromatographie gegen Poly(styrol)-Standards in THF gemessene Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt bevorzugt 500 - 25.000 g/mol, besonders bevorzugt 800- 10.000 g/mol und speziell 1.000 - 5.000 g/mol wie beispielsweise 1500 - 3.000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, dass die Alkylphenol-Aldehydharze zumindest in anwendungsrelevanten Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% öllöslich sind.

[0034] 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 C_2 - C_{20} -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.

[0035] 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 linearen Alkylresten mit 8 und 9 C-Atomen ab.

[0036] 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, bevorzugt zwischen 3 und 10 Alkylphenoleinheiten.

[0037] 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 Säuren katalysiert. So führt beispielsweise die durch aromatische Basen wie beispielsweise Pyridin katalysierte Kondensation mit nachfolgender Neutralisation mittels organischer Sulfonsäure zu den erfindungsgemäßen Mischungen. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Katalyse durch organische Sulfonsäuren, die nach Abschluss der Kondensation mit aromatischen Basen zu den erfindungsgemäßen öllöslichen Sulfonsäuresalzen umgesetzt werden.

[0038] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zwecks einfacher 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.

[0039] Die erfindungsgemäßen Additive erhöhen die Leitfähigkeit von Mineralölen wie Benzin, Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl mit niedrigem Schwefelgehalt von weniger als 350 ppm, insbesondere weniger als 50 ppm wie beispielsweise weniger als 10 oder weniger als 5 ppm. Gleichzeitig verbessern sie die Kälteeigenschaften insbesondere von Mitteldestillaten wie Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl.

[0040] Die erfindungsgemäßen Additive können Mineralöldestillaten zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit auch in Kombination mit weiteren Additiven wie beispielsweise Ethylen-Copolymeren, polaren Stickstoffverbindungen, Kammpolymeren, Polyoxyalkylenverbindungen und/oder Olefincopolymeren zugesetzt werden.

[0041] Die vorliegende Erfindung stellt somit ein neues Additivpaket zur Verfügung, das gleichzeitig die Kälteeigenschaften und die antistatischen Eigenschaften von schwefelarmen Mineralölen verbessert.

[0042] Werden die erfindungsgemäßen Additive für Mineralöldestillate verwendet, so enthalten sie in einer bevorzugten Ausführungsform neben den Bestandteilen I und II noch ein oder mehrere der Bestandteile III bis VII.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] 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, iso-Butylvinylether. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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. Bei den als weitere Komponente erfindungsgemäß geeigneten öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen (Bestandteil IV) 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 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für 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 $-(\text{A-O})_x\text{-E}$ oder $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$ 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 $-(\text{A-O})_x$ 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 Aminsalze, Imide und/oder Amide wie beispielsweise Amid-Ammoniumsalze sekundärer Fettamine, insbesondere von Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren als Bestandteil IV enthalten mindestens eine zu einem Ammoniumsalz umgesetzte Acylgruppe. Speziell enthalten sie mindestens zwei wie beispielsweise mindestens drei oder mindestens vier und bei polymeren Paraffindispersatoren auch fünf und mehr Ammoniumgruppen.

[0055] Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



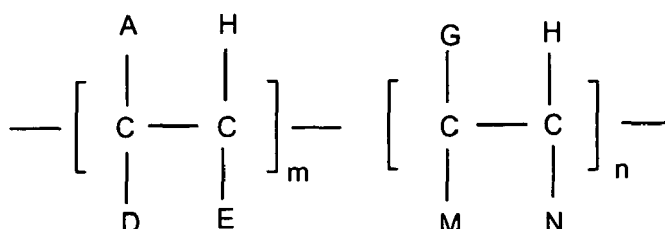
[0056] Für die Umsetzung mit Aminen geeignete Carbonylverbindungen sind sowohl monomere wie auch polymere Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen. Bei den monomeren Carbonylverbindungen werden solche mit 2, 3 oder 4 Carbonylgruppen bevorzugt. Sie können auch Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel 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, 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 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.

[0057] Besonders bewährt haben sich öllösliche polare Stickstoffverbindungen, 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 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-0 154 177, EP 0 777 712), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis lactonen 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.

Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen 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.-% öllösliche polare Stickstoffverbindungen.

[0058] Als weitere Komponente 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.

[0059] 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.

[0060] 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-Hexadcan-1-ol. Als Kammpolymere ebenfalls geeignet sind Poly(alkylacrylate), Poly(alkylmethacrylate) und Poly(alkyl-vinylether), 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.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] Die erfindungsgemäßen Additive erhöhen die Leitfähigkeit von Mineralödestillaten wie Benzin, Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl, vorzugsweise mit niedrigem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, insbesondere weniger als 19 Gew.-%, speziell weniger als 18 Gew.-% wie beispielsweise weniger als 17 Gew.-%. Da sie gleichzeitig die Kaltfließigenschaften 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 werden, 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.

[0068] Dabei fällt die Leitfähigkeit der erfindungsgemäß additivierten 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 additivierten 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.

[0069] 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.

[0070] 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.

[0071] 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 niedrigerer Alkohole wie Methanol oder Ethanol.

[0072] 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 Rapsamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0073] 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, Petroselinsäure, 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.

[0074] 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.

[0075] 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:

[0076] Als Testöle wurden aktuelle 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
Destillation				
IBP	[°C]	169	193	173
20%	[°C]	223	229	208
90%	[°C]	337	329	334
FBP	[°C]	359	351	359
Cloud Point	[°C]	-5,9	-5,7	-7,2
CFPP	[°C]	-11	-9	-9
Schwefel	[ppm]	30	19	8
Dichte @15°C	[g/cm ³]	0,8361	0,8313	0,8261
Aromatengehalt	[Gew.-%]	18,4	18,2	18,5
davon mono	[Gew.-%]	15,5	17,0	17,3
di	[Gew.-%]	2,5	1,2	1,1
poly	[Gew.-%]	0,4	0,1	0,1

[0077] Folgende Additive wurden eingesetzt:

- (A) Mischungen aus Alkylphenolharzen und Sulfonsäuresalzen
- A1) Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 1300 g/mol)
mit 2,2 Gew.-% Imidazolium-Dodecylbenzolsulfonat
- A2) Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 1300 g/mol)
mit 2,3 Gew.-% Pyridinium-Dodecylbenzolsulfonat
- A3) Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 2200 g/mol)
mit 2,0 Gew.-% Pyridinium-p-Toluolsulfonat
- A4) Sauer katalysiertes Dodecylphenol-Formaldehydharz (Mw 1400 g/mol)
mit 0,3 Gew.-% Imidazolium-Dodecylbenzolsulfonat
- A5) Alkalisch katalysiertes Dodecylphenol-Formaldehydharz (Mw 1450 g/mol)
mit 2,0 Gew.-% Pyridinium-p-Toluolsulfonat
- A6) Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 1300 g/mol);
(Vergleich).
- A7) Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 1300 g/mol) mit
1,6 Gew.-% Natrium-Dodecylbenzolsulfonat (Vergleich)
- A8) Sauer katalysiertes Nonylphenol-Formaldehydharz (Mw 1300 g/mol) mit
1,8 Gew.-% Tributylammonium-Dodecylbenzolsulfonat (Vergleich)

[0078] Die Mischungen A1) bis A8) wurden als 50 %ige Einstellungen in Solvent Naphtha, einem kommerziellen Gemisch hochsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mitteldestillaten

[0079] Für Leitfähigkeitsmessungen wurden die Additive mit der jeweils angegebenen Konzentration in 2 l des Testöls 1 unter Schütteln gelöst. Mit einem automatischen Conductivity Meter MLA 900 wurde darin die elektrische Leitfähigkeit gemäß DIN 51412-T02-79 bestimmt. Die Einheit für die elektrische Leitfähigkeit ist Picosiemens/m (pS/m). Eine Leitfähigkeit von mindestens 50 pS/m wird allgemein als ausreichend für die eine sichere Handhabung von Ölen angesehen.

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeit von Testöl 1 unter Zusatz von Sulfonsäuresalzen

Beispiel	Additiv	0 ppm	1 ppm	2 ppm	3 ppm
1 (Vgl.)	Imidazolium-Dodecylbenzolsulfonat	6	10	11	13
2 (Vgl.)	Pyridinium-Dodecylbenzolsulfonat	6	9	12	14
3 (Vgl.)	Pyridinium-p-toluolsulfonat	6	9	12	16
4 (Vgl.)	Natrium-Dodecylbenzolsulfonat	6	8	10	11
5 (Vgl.)	Tributylammonium-Dodecylbenzolsulfonat	6	9	11	13

[0080] Die Sulfonsäuresalze wurden der besseren Vergleichbarkeit halber ebenfalls als 50 %ige Einstellungen in Solvent Naphtha eingesetzt.

Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit von Testöl 1 unter Zusatz erfindungsgemäßer Additive

Beispiel	Additiv	0 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
6	A1	6	51	112	172
7	A2	6	54	105	151
8	A3	6	43	92	143
9	A5	6	46	98	157
10 (Vgl.)	A6	6	9	21	33
11 (Vgl.)	A7	6	10	24	37
12 (Vgl.)	A8	6	36	84	112

EP 1 752 513 A2

Wirksamkeit der Additive als Kaltfließverbesserer

[0081] Zur Beurteilung des Effekts der erfindungsgemäßen Additive auf die Kaltfließ Eigenschaften von Mitteldestillaten wurden die erfindungsgemäßen Additive (A) mit verschiedenen Coadditiven eingesetzt. Bei den eingesetzten Ethylen-Copolymeren (B) und Paraffindispersatoren (C) handelt es sich um kommerzielle Produkte mit unten angegebenen Charakteristika.

[0082] Die überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Ethylen-Copolymeren und Paraffindispersatoren für Mineralöle und Mineralöldestillate wird zum einen an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) beschrieben.

[0083] Des weiteren wird die Paraffindispersierung in Mitteldestillaten wie folgt im Kurzsedimenttest bestimmt:

150 ml der mit den in der Tabelle angegebenen Additivkomponenten versetzten Mitteldestillate wurden in 200 ml-Messzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend werden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge und eine trübe Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung.

[0084] Zusätzlich werden die unteren 20 Vol.-% isoliert und der Cloud Point gemäß IP 3015 bestimmt. Eine nur geringe Abweichung des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

[0085] (B) Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere

B1 Copolymer aus Ethylen und 13,6 mol-% Vinylacetat mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 120 mPas; 65 %ig in Kerosin

B2 Terpolymer aus Ethylen, 13,7 mol-% Vinylacetat und 1,4 mol-% Neodecansäurevinylester mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 98 mPas, 65 %ig in Kerosin.

B3 Mischung aus zwei Teilen B1 und einem Teil B2, 65 %ig in Kerosin

[0086] (C) Charakterisierung der eingesetzten Paraffindispersatoren C

C1 Umsetzungsprodukt eines Dodeceny-Spirobis lactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgfettamin, 60 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0413279)

C2 Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C_{14/16}-α-Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0606055)

C3 Umsetzungsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und 2 Äquivalenten Di(hydriertem Talgfett)amin, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0 061 894)

C4 Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin zum Amid-Ammoniumsalz, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP 0 398 101)

Tabelle 4: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 1

Beispiel	Additive			Testöl 1 (CP -5,9°C)		
	A	B	C	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CPKS [°C]
13 (Vgl.)	50 ppm A6	350 ppm B1	100 ppm C2	4	trüb	-3,6
14 (Vgl.)	40 ppm A6	350 ppm B1	80 ppm C2	7	wolkig	-2,9
15 (Vgl.)	50 ppm A8	350 ppm B1	100 ppm C2	1	trüb	-3,9
16	50 ppm A1	350 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-5,7
17	40 ppm A1	350 ppm B1	80 ppm C2	2	trüb	-4,4
18	50 ppm A2	350 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-5,2
19	50 ppm A3	350 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-5,4
20	50 ppm A4	350 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-4,5
21	50 ppm A5	350 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-5,2
22	50 ppm A1	350 ppm B2	100 ppm C3	0	trüb	-5,3

EP 1 752 513 A2

(fortgesetzt)

Beispiel	Additive			Testöl 1 (CP -5,9°C)		
	A	B	C	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CPKS [°C]
23	50 ppm A1	350 ppm B2	100 ppm C4	0	trüb	-5,7

Tabelle 5: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 2

Beispiel	Additive			Testöl 2 (CP -5,7°C)		
	A	B	C	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CP _{KS} [°C]
24 (Vgl.)	50 ppm A6	200 ppm B1	100 ppm C2	5	klar	4,2
25 (Vgl.)	50 ppm A6	400 ppm B1	100 ppm C2	1	trüb	-3,2
26	50 ppm A1	200 ppm B1	100 ppm C2	2	wolkig	1,4
27	50 ppm A2	400 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-5,2
28	50 ppm A3	400 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-4,9
29	50 ppm A5	400 ppm B1	100 ppm C2	0	trüb	-5,1
30	50 ppm A1	200 ppm B2	100 ppm C3	0	trüb	-5,3
31	50 ppm A1	200 ppm B2	100 ppm C4	0	trüb	-5,2

Tabelle 6: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 3 Die Bestimmung von CFPP-Wert und Paraffindispargierung im Kurzsedimenttest erfolgte nach Additivierung des Testöls mit 200 ppm Fließverbesserer B3 und 100 ppm Paraffindispargator C2.

Beispiel	Additiv A	CFPP [°C]	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CPKS [°C]
32 (Vgl.)	50 ppm A6	-24	0	trüb	-2,0
33	50 ppm A1	-26	0	trüb	-4,5
34	50 ppm A2	-27	0	trüb	-4,7
35	50 ppm A3	-28	0	trüb	-4,1
36	50 ppm A4	-25	0	trüb	-3,6
37	50 ppm A5	-27	0	trüb	-3,9

Langzeitstabilität der Additive

[0087] Die Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Additive wurde an den Additiven A1 und A2 direkt nach Herstellung auf seine Performance im Kurzsedimenttest geprüft und mit der Wirkung der gleichen Muster nach fünfwöchiger Lagerung bei 50°C verglichen. Zum Vergleich wurde ein Alkylphenol-Aldehydharz ohne Zusatz (A6) unter den gleichen Bedingungen geprüft. Dieses war im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Additiv nach der Lagerung deutlich dunkler geworden.

[0088] Der Kurzsedimenttest wurde in Testöl 3, das 200 ppm B3 und 100 ppm C1 enthielt, mit jeweils 50 ppm des Harzes A6, A1 bzw. A2 durchgeführt.

Tabelle 7: Kurzsedimenttest in Testöl 3

Beispiel	Additiv A	Testöl 3 (CP -7,2°C)			
		CFPP [°C]	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CPKS [°C]
38 (Vgl.)	50 ppm A6 (sofort)	-24	0	trüb	-2,0
39 (Vgl.)	50 ppm A6 (nach 5 Wochen)	-22	2	trüb	0,2

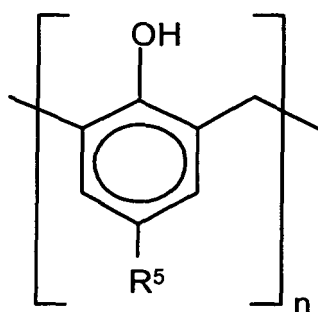
(fortgesetzt)

Beispiel	Additiv A	Testöl 3 (CP -7,2°C)			
		CFPP [°C]	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CPKS [°C]
40	50 ppm A1 (sofort)	-28	0	trüb	-4,5
41	50 ppm A1 (nach 5 Wochen)	-27	0	trüb	-4,3
42	50 ppm A2 (sofort)	-26	0	trüb	-4,7
43	50 ppm A2 (nach 5 Wochen)	-26	0	trüb	-4,4

[0089] Die Versuche zeigen, dass die erfindungsgemäßen Additive hinsichtlich der Verbesserung der Kaltfließfähigkeit und insbesondere der Paraffindispargierung von Mitteldestillaten den Additiven des Standes der Technik überlegen sind. Sie bewirken eine verbesserte Paraffindispargierung oder, alternativ eine vergleichbare Paraffindispargierung bei niedrigerer Additivdosierung. Darüber hinaus zeigen sie, dass die erfindungsgemäßen Mischungen gleichzeitig einen ausgeprägten synergistischen Effekt hinsichtlich der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mitteldestillaten aufweisen. Dagegen haben weder Sulfonsäuresalze alleine noch Alkylphenolharze alleine einen signifikanten Einfluß auf die Leitfähigkeit schwefelarmer Mitteldestillate. Die erfindungsgemäßen Mischungen erlauben es somit, mit nur geringen Mengen Sulfonsäure-Ammoniumsalz die Leitfähigkeit von mit Alkylphenolharzen additivierten Ölen auf mehr als 50 pS/m zu verbessern und damit eine gefahrlose Handhabung der additivierten Öle sicherzustellen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II).
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der zur Kondensation des Alkylphenol-Aldehydharzes verwendete Aldehyd 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Alkylgruppe des Alkylphenol-Aldehydharzes 1 bis 200 Kohlenstoffatome umfasst.
4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehydharze 400 bis 20.000 g/mol beträgt.
5. Zusammensetzung 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 $O-C(O)-R^6$, worin 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. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die zur Herstellung der Sulfonsäuresalze

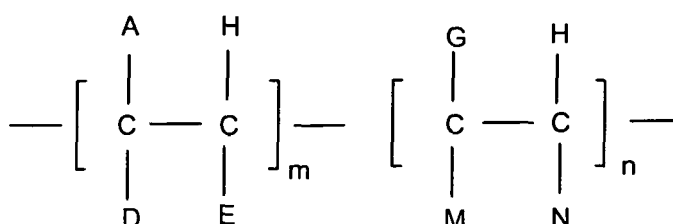
verwendete Sulfonsäure öllöslich ist, und mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens einen gesättigten oder ungesättigten, linearen, verzweigten und/oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen enthält.

7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die zur Herstellung der Sulfonsäuresalze verwendeten aromatischen Basen öllösliche Verbindungen sind, die ein cyclisches, durchkonjugiertes Kohlenwasserstoffgerüst mit $4n+2$ π -Elektronen sowie mindestens ein zur Salzbildung befähigtes Heteroatom enthalten.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin das zur Salzbildung befähigte Heteroatom Bestandteil des aromatischen Ringsystems ist.
9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin zusätzlich Copolymere aus Ethylen und 6 bis 21 mol-% Vinylester, Acrylester, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene enthalten sind.
10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin zusätzlich 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, enthalten sind.

11. Zusammensetzung 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, CH_3 , A oder R'' ;
- E H, A;
- G H, R'' , $R''-COOR'$, einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
- H H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;
- M H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, einen Arylrest;
- 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. Zusammensetzung 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. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin zusätzlich Copolymere enthalten

EP 1 752 513 A2

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.

- 5 **14.** Mineralöldestillate mit einer Leitfähigkeit von mehr als 50 pS/m **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthalten.
- 15 **15.** Mineralöldestillate mit einem Aromatengehalt von weniger als 25 Gew.-%, enthaltend 5 bis 5000 ppm der Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13.
- 10 **16.** Verwendung von Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Aromatengehalt von weniger als 25 Gew.-%.
- 15 **17.** Verwendung von Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Alkylphenolharz (Bestandteil I) und, bezogen auf das Alkylphenolharz, 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines Salzes aus einer aromatischen Base und einer Sulfonsäure (Bestandteil II), zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit von Mineralöldestillaten mit einem Schwefelgehalt von weniger als 350 ppm.

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- GB 2305437 A [0004]
- GB 2308129 A [0004]
- EP 0857776 A [0005]
- EP 1088045 A [0006]
- EP 0381966 A [0007]
- EP 0311452 A [0008]
- EP 1482024 A [0009]
- US 4211534 A [0057]
- EP 0398101 A [0057] [0086]
- EP 0154177 A [0057]
- EP 0777712 A [0057]
- EP 0413279 A [0057] [0086]
- EP 0606055 A [0057] [0086]
- US 4356002 A [0068]
- EP 0061894 A [0086]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Chemie Lexikon. Thieme Verlag, 1988, vol. 4, 3351 ff [0030]