



(11)

EP 1 801 187 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.10.2015 Patentblatt 2015/43

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/198** ^(2006.01)
C10L 10/14 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06025303.6**

(22) Anmeldetag: **07.12.2006**

(54) **Detergenzadditive enthaltende Mineralöle mit verbesserter Kältefließfähigkeit**

Mineral oils containing detergent additives with improved cold flowability

Huiles minérales contenant des additifs détergents avec capacité de fluidité au froid améliorée

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB HU IT NL PL

(30) Priorität: **22.12.2005 DE 102005061465**
28.09.2006 DE 102006045813

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.2007 Patentblatt 2007/26

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

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias, Dr.**
55296 Harxheim (DE)
• **Janssen, Robert, Dr.**
65812 Bad Soden (DE)

• **Reimann, Werner, Dr.**
65929 Frankfurt (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Patent & License Management Chemicals
Industriepark Höchst, G 860
65926 Frankfurt am Main (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 357 169 WO-A-03/042336
WO-A-2006/124438 GB-A- 1 059 873
US-A- 5 522 906

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 801 187 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyoxyalkylenverbindungen zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit von Detergenzadditive enthaltenden Mineralödestillaten, sowie die additvierten Mineralödestillate.

[0002] Immer schärfer werdende Umweltschutzgesetze erfordern eine immer anspruchsvoller werdende Motorentechnologie zur Einhaltung der festgelegten Emissionsgrenzwerte. Eine Belegung von Motorenteilen wie beispielsweise der Ventile mit Verbrennungsrückständen verändert jedoch die Charakteristika des Motors und führt zu erhöhten Emissionen wie auch zu erhöhtem Verbrauch. Daher werden Motorkraftstoffen Detergenzadditive zugesetzt, die derartige Ablagerungen entfernen bzw. ihre Bildung verhindern. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um öllösliche Amphiphile, die neben einem öllöslichen, temperaturstabilen hydrophoben Rest eine polare Kopfgruppe enthalten.

[0003] Andererseits werden im Zuge abnehmender Welterdölreserven immer schwerere und damit paraffinreichere Rohöle gefördert und verarbeitet, die folglich auch zu paraffinreicheren Brennstoffölen führen. Die insbesondere in Mitteldestillaten enthaltenen Paraffine können bei Erniedrigung der Temperatur des Öls auskristallisieren und teilweise unter Einschluss von Öl agglomerieren. Durch diese Kristallisation und Agglomeration kann es vor allem im Winter zu Verstopfungen der Filter in Motoren und Feuerungsanlagen kommen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Kraftstoffzufuhr eintreten kann. Die Paraffinproblematik wird zudem durch die aus Umweltschutzgründen zwecks Absenkung des Schwefelgehalts vorzunehmende hydrierende Entschwefelung von Brennstoffölen verschärft, die zu einem erhöhten Anteil an kaltekritischen Paraffinen im Brennstofföl führt.

[0004] Zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften werden Mitteldestillaten oftmals chemische Additive, so genannte Kaltfließverbesserer bzw. Fließverbesserer zugesetzt, die Kristallstruktur und Agglomerationsneigung der ausfallenden Paraffine modifizieren, so dass sich die so additvierten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verwenden lassen, die oft mehr als 20°C tiefer liegen als bei nicht additvierten Ölen. Als Kaltfließverbesserer werden üblicherweise öllösliche Copolymere aus Ethylen und ungesättigten Estern, öllösliche polare Stickstoffverbindungen und/oder Kammpolymere verwendet. Darüber hinaus sind aber auch speziellere Additive vorgeschlagen worden.

[0005] WO 03/042 336 offenbart Additive für schwefelarme Mineralödestillate, umfassend einen Ester eines alkoxylierten Polyols und einen polaren stickstoffhaltigen Paraffindispersgator. Die Additive können gemeinsam mit Detergenzadditiven eingesetzt werden.

[0006] WO 03/042 337 offenbart schwefelarme Mineralödestillate mit verbesserten Kälteeigenschaften, umfassend einen Ester eines alkoxylierten Polyols und ein Copolymer aus Ethylen und ungesättigten Estern. Die Mineralödestillate können weiterhin Detergenzadditive enthalten.

[0007] WO 03/042 338 offenbart Kombinationen aus Polyoxyalkylenverbindungen und Alkylphenolharzen als Kälteadditive für Mitteldestillate mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%. Die Additive können gemeinsam mit Detergenzadditiven eingesetzt werden.

[0008] EP-A-0 973 848 offenbart Mischungen aus Estern von C₁₀-C₄₀-Carbonsäuren und alkoxylierten einwertigen Alkoholen mit mehr als 10 C-Atomen mit mindestens einem weiteren Kaltfließverbesserer. Diese Mischungen werden zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Brennstoffölen eingesetzt. Die Additive können auch nicht weiter spezifizierte Detergenzadditive enthalten.

[0009] US 5 522 906 offenbart Benzin, das ein stickstoffhaltiges Detergenzadditiv, ein Trägeröl auf Basis von Alkylperoxyaddukten an Alkohole sowie Ester mehrwertiger Alkohole bzw. deren Alkylperoxyaddukte enthält.

[0010] WO 03/078 553 offenbart Detergenzadditive für Benzin, die ein stickstoffhaltiges Detergenz und gegebenenfalls einen Polyether als Lösemittel enthalten.

[0011] WO 96/23855 offenbart Additivmischungen aus aschefreien Dispersieradditiven und Carbonsäuren bzw. deren Estern zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von schwefelarmen Mitteldestillaten. Hinweise auf die gemeinsame Verwendung mit Fließverbesserern gibt diese Schrift nicht.

[0012] Im Zuge der immer anspruchsvoller werdenden Motorentechnologie sowie steigender Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von Brennstoffölen und ihrer Verbrennungsprodukte werden Detergenzadditive mit immer höherer Wirksamkeit entwickelt. Zudem werden sie oftmals in sehr hohen Dosieraten eingesetzt. Es wird berichtet, dass dadurch zum Beispiel bei Dieselmotoren der spezifische Verbrauch reduziert bzw. die Leistung der Motoren erhöht wird. Diese Additive haben jedoch häufig negative Auswirkungen auf die Kaltfließfähigkeit von Mitteldestillaten und insbesondere auf die Wirksamkeit bekannter Kaltfließverbesserer. Insbesondere bei Mitteldestillaten mit niedrigem Siedepunkt und gleichzeitig niedrigem Aromatengehalt ist es häufig schwer oder sogar unmöglich, in Gegenwart moderner Detergenzadditive mittels herkömmlicher Fließverbesserer ein befriedigendes Kaltfließverhalten einzustellen. So ist oftmals in Gegenwart von Detergenzadditiven die durch Paraffindispersgatoren eingestellte Paraffindispersierung beeinträchtigt, ohne durch erhöhte Dosierung an Paraffindispersgator wieder hergestellt werden zu können. Oftmals wird so auch die als CFPP gemessene Filtrierbarkeit mit Kaltfließverbesserern additvierten Öle in der Kälte deutlich reduziert und lässt sich nur durch stark erhöhte Dosierung des Fließverbesserers ausgleichen.

[0013] Besonders problematisch sind dabei insbesondere solche Detergenzadditive, die sich von höheren Polyaminen

ableiten und zum Beispiel bedingt durch mehrfache Alkylierung und/oder Acylierung dieser Polyamine sehr hohe Molekulargewichte aufweisen. Oftmals werden Probleme bei der Kälteadditivierung auch durch Anwesenheit von stickstoffhaltigen Detergenzadditiven, die sich entweder von höheren Polyaminen ableiten oder die an ihrem hydrophoben Rest mehrere Polyamingruppen tragen und somit eine vergleichsweise große polare Kopfgruppe tragen, verursacht.

[0014] Aufgabe vorliegender Erfindung war es somit, das Ansprechverhalten von Kaltfließverbesserern in Detergenzadditive enthaltenden Mitteldestillaten zu verbessern. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Detergenzadditiv bereit zu stellen, das das Ansprechverhalten von Kaltfließverbesserern nicht beeinträchtigt.

[0015] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte öllösliche Polyoxyalkylenverbindungen der Beeinträchtigung der Wirksamkeit üblicher Kaltfließverbesserer durch stickstoffhaltige Detergenzadditive entgegenwirken bzw. diese Beeinträchtigung aufheben.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung gemäß Anspruch 1 mindestens einer öllöslichen Polyoxalyklylenverbindung,

wobei diese Polyoxalyklylenverbindung ein öllöslicher Ester, Ether oder Ether/Ester von alkoxylierten Polyolen mit mindestens drei, sich von Alkylenoxiden mit 2 bis 5 C-Atomen ableitenden, repetitiven Alkoxyeinheiten pro OH-Gruppe des Polyols ist, der mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 30 C-Atomen trägt, zur Verbesserung des Ansprechverhaltens von Mineralölkaltfließverbesserern in Mitteldestillaten, die mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv enthalten.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Additive gemäß Anspruch 18, enthaltend

a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv, und

b) mindestens eine öllösliche Polyoxalyklylenverbindung, welche ein öllöslicher Ester, Ether oder Ether/Ester von alkoxylierten Polyolen mit mindestens drei, sich von Alkylenoxiden mit 2 bis 5 C-Atomen ableitenden, repetitiven Alkoxyeinheiten pro OH-Gruppe des Polyols ist, der mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 30 C-Atomen trägt.

[0018] Die Kombination aus a) und b) wird im folgenden auch als "erfindungsgemäßes Additiv" bezeichnet.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mitteldestillate gemäß Anspruch 24 mit einem Schwefelgehalt von weniger als 100 ppm und einem 90 %-Destillationspunkt von unter 360°C, enthaltend

a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv,

b) mindestens eine öllösliche Polyoxalyklylenverbindung, welche ein öllöslicher Ester, Ether oder Ether/Ester von alkoxylierten Polyolen mit mindestens drei, sich von Alkylenoxiden mit 2 bis 5 C-Atomen ableitenden, repetitiven Alkoxyeinheiten pro OH-Gruppe des Polyols ist, der mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 30 C-Atomen trägt, sowie

c) mindestens einen Mineralölkaltfließverbesserer.

[0020] Besonders beeinträchtigt ist das Ansprechverhalten von Fließverbesserern in Mitteldestillaten, die mehr als 20 ppm und speziell mehr als 40 ppm wie beispielsweise 50 bis 2.000 ppm stickstoffhaltiges Detergenzadditiv enthalten.

[0021] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive bezogen auf einen Gewichtsteil des stickstoffhaltigen Detergenzadditivs 0,1 bis 5 Gewichtsteile wie beispielsweise 0,3 bis 3 Gewichtsteile der öllöslichen Polyoxalyklylenverbindung.

[0022] Aschefrei bedeutet, dass die betreffenden Additive im Wesentlichen nur aus Elementen bestehen, die bei der Verbrennung gasförmige Reaktionsprodukte bilden. Bevorzugt bestehen die Additive im Wesentlichen nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Insbesondere sind aschefreie Additive im Wesentlichen frei von Metallen und Metallsalzen.

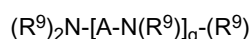
[0023] Bevorzugt werden Mitteldestillaten 10 bis 10.000 ppm und insbesondere 100 bis 3.000 ppm der stickstoffhaltigen Detergenzadditive zugesetzt.

[0024] Vorzugsweise verleiht der Alkyl- oder Alkenylrest den Detergenzadditiven die **Öllöslichkeit**.

[0025] Besonders problematisch sind solche Detergenzadditive, deren Alkylrest 20 bis 500 C-Atome und insbesondere 20 bis 350 C-Atome wie beispielsweise 50 bis 200 C-Atome hat. Dieser Alkylrest kann linear oder verzweigt sein, insbesondere ist er verzweigt. In einer bevorzugten Ausführungsform leitet sich der Alkylrest von Oligomeren niederer Olefine mit 3 bis 6 C-Atomen wie Propen, Buten, Penten bzw. Hexen und deren Mischungen ab. Bevorzugte Isomere dieser Olefine sind iso-Buten, 2-Buten, 1-Buten, 2-Methyl-2-buten, 2,3-Dimethyl-2-buten, 1-Penten, 2-Penten und iso-

Penten sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Propen, iso-Buten, 2-Buten, 2,3-Dimethyl-2-buten und deren Mischungen. Bevorzugte Mischungen von Polyolefinen enthalten mehr als 50 mol-%, insbesondere mehr als 70 % wie beispielsweise mehr als 90 mol-% iso-Buten. Besonders geeignet zur Herstellung derartiger Detergenzadditive sind hoch reaktive niedermolekulare Polyolefine mit einem Anteil endständiger Doppelbindungen von mindestens 75 %, speziell mindestens 85 % und insbesondere mindestens 90 % wie beispielsweise mindestens 95 %. Besonders bevorzugte niedermolekulare Polyolefine sind Poly(isobutylen), Poly(2-buten), Poly(2-methyl-2-buten), Poly(2,3-dimethyl-2-buten), Poly(ethylen-co-isobutylen) und ataktisches Poly(propylen). Das Molekulargewicht besonders bevorzugter Polyolefine liegt zwischen 500 und 3.000 g/mol. Derartige Oligomere niederer Olefine sind beispielsweise durch Polymerisation mittels Lewis-Säuren wie BF_3 und AlCl_3 , mittels Ziegler-Katalysatoren und insbesondere mittels Metallocen-Katalysatoren zugänglich.

[0026] Der polare Anteil der für das Ansprechverhalten bekannter Kälteadditive besonders problematischen Detergenzadditive leitet sich von Polyaminen mit 2 bis 20 N-Atomen ab. Derartige Polyamine entsprechen beispielsweise der Formel



worin jedes R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen, einen Polyoxoalkylenrest $-(\text{A}-\text{O})_r-$ oder Polyiminoalkylenrest $[\text{A}-\text{N}(\text{R}^9)]_s-(\text{R}^9)$ steht, wobei jedoch mindestens ein R^9 für Wasserstoff steht, q für eine ganze Zahl von 1 bis 19, A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, r und s unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen. Üblicherweise handelt es sich um Mischungen von Polyaminen und insbesondere um Mischungen von Poly(ethylenaminen) und/oder Poly(propylenaminen). Beispielsweise seien genannt: Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylentriamin (DETA), Dipropylentriamin, Triethylentetramin (TETA), Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin (TEPA), Tetrapropylenpentamin, Pentaethylenhexamin (PEHA) Pentapropylenhexamin und schwere Polyamine. Unter schweren Polyaminen werden allgemein Mischungen von Polyalkylenpolyaminen verstanden, die neben geringen Mengen TEPA und PEHA hauptsächlich Oligomere mit 7 oder mehr Stickstoffatomen, von denen zwei oder mehr in Form primärer Aminogruppen vorliegen, enthalten. Oftmals enthalten diese Polyamine auch über tertiäre Aminogruppen verzweigte Strukturelemente.

[0027] Weitere geeignete Amine sind solche, die cyclische Struktureinheiten, die sich vom Piperazin ableiten, umfassen. Dabei können die Piperazineinheiten vorzugsweise an einem oder beiden Stickstoffatomen Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen oder einen Polyiminoalkylenrest $[\text{A}-\text{N}(\text{R}^9)]_s-(\text{R}^9)$ tragen, wobei A, R^9 und s die oben gegebenen Bedeutungen haben.

[0028] Weitere geeignete Amine umfassen alicyclische Diamine wie 1,4-Di(aminomethyl)-cyclohexan und heterocyclische Stickstoffverbindungen wie Imidazoline und N-Aminoalkylpiperazine wie beispielsweise N-(2-Aminoethyl)piperazin.

[0029] Auch Detergenzadditive, deren polarer Anteil sich von mit Hydroxylgruppen tragenden Polyaminen, von mit Heterozyklen substituierten Polyaminen sowie von aromatischen Polyaminen ableiten sind problematisch. Beispielsweise seien genannt: N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N¹-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, verschiedene Isomere des Phenylendiamins und des Naphthalindiamins sowie Mischungen dieser Amine.

[0030] Besonders kritisch für die Kälteadditivierung von Mitteldestillaten sind Detergenzadditive auf Basis schwerer Polyamine, in denen in vorstehender Formel R^9 für Wasserstoff steht und q Werte von mindestens 3, insbesondere mindestens 4 wie beispielsweise 5, 6, 7 oder höher annimmt. Besonders problematisch sind dabei Mischungen von Polyaminen, die mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 60 Gew.-% wie beispielsweise mindestens 80 Gew.-% an höheren Polyaminen mit 5 und mehr Stickstoffatomen enthalten. Unter den für das Dispergierverhalten besonderes effizienten, für die Kälteadditivierung jedoch besonders problematischen schweren Polyaminen werden allgemein Mischungen von Polyalkylenpolyaminen verstanden, die neben TEPA und PEHA größere Mengen, das heißt mindestens 10 Gew.-% und insbesondere mindestens 30 Gew.-%, speziell mindestens 50 Gew.-% wie beispielsweise mehr als 70 Gew.-% an Oligomeren mit 7 oder mehr Stickstoffatomen enthalten.

[0031] Der öllösliche Alkylrest und die polare Kopfgruppe der Detergenzadditive können entweder direkt über eine C-N- oder über eine Ester-, Amid- oder Imidbindung miteinander verknüpft sein. Bevorzugte Detergenzadditive sind demnach Alkylpoly(amine), Mannich-Reaktionsprodukte, kohlenwasserstoffsubstituierte Bernsteinsäureamide und -imide sowie Mischungen dieser Substanzklassen.

[0032] Bei den über C-N-Bindungen verknüpften Detergenzadditiven handelt es sich vorzugsweise um Alkylpoly(amine), die beispielsweise durch Umsetzung von Polyisobutylenen mit Polyaminen zum Beispiel durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung mit den oben genannten Polyaminen zugänglich sind. Dabei können am Polyamin ein oder mehrere Alkylreste gebunden sein. Besonders kritisch für die Kälteadditivierung sind Detergenzadditive auf Basis höherer Polyamine mit mehr als 4 N-Atomen wie beispielsweise solche mit 5, 6, 7 oder mehr N-Atomen.

[0033] Amid- bzw. Imidbindungen enthaltende Detergenzadditive sind zum Beispiel durch Umsetzung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit Polyaminen zugänglich. Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Polyamin werden dabei bevorzugt im molaren Verhältnis von etwa 1 : 0,5 bis etwa 1 : 1 umgesetzt. Die Herstellung der zu Grunde liegenden Alkenylbernsteinsäureanhydride erfolgt üblicherweise durch Addition von ethylenisch ungesättigten Polyolefinen oder

chlorierten Polyolefinen an ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren.

[0034] Beispielsweise können Alkenylbernsteinsäureanhydride durch Reaktion von chlorierten Polyolefinen mit Maleinsäureanhydrid hergestellt werden. Alternativ gelingt die Herstellung auch durch thermische Addition von Polyolefinen an Maleinsäureanhydrid in einer «En-Reaktion». Dabei sind hochreaktive Olefine mit hohem Anteil von beispielsweise mehr als 75 % und speziell mehr als 85 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl an Polyolefinmolekülen, an Isomeren mit endständiger Doppelbindung besonders geeignet. Bei den endständig angeordneten Doppelbindungen kann es sich sowohl um Vinyliden-Doppelbindungen $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$ als auch um Vinylidoppelbindungen $[-CH=C(CH_3)_2]$ handeln.

[0035] Für die Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden kann das Molverhältnis der beiden Reaktanden bei der Umsetzung zwischen Maleinsäureanhydrid und Polyolefin in weiten Grenzen variieren. Vorzugsweise kann es zwischen 10:1 und 1:5 betragen, wobei Molverhältnisse von 6:1 bis 1:1 besonders bevorzugt sind. Maleinsäureanhydrid wird bevorzugt im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wie beispielsweise 1,1 bis 3 mol Maleinsäureanhydrid pro mol Polyolefin. Überschüssiges Maleinsäureanhydrid kann aus dem Reaktionsansatz zum Beispiel durch Destillation entfernt werden.

[0036] Da die insbesondere durch En-Reaktion primär gebildeten Addukte wiederum eine olefinische Doppelbindung enthalten, ist bei geeigneter Reaktionsführung eine weitere Anlagerung von ungesättigten Dicarbonsäuren unter Bildung so genannter bis-Maleinate möglich. Die dabei zugänglichen Reaktionsprodukte haben bezogen auf die mit ungesättigten Carbonsäuren umgesetzten Anteile der Poly(olefine) im Mittel einen Maleinierungsgrad von mehr als 1, vorzugsweise etwa 1,01 bis 2,0 und insbesondere 1,1 bis 1,8 Dicarbonsäureeinheiten pro Alkylrest. Durch Umsetzung mit den oben genannten Aminen entstehen daraus Produkte mit deutlich gesteigerter Wirksamkeit als Detergenzadditive. Andererseits steigt mit zunehmendem Maleinierungsgrad auch die Beeinträchtigung der Wirksamkeit von Kaltfließverbesserern. Beim Einsatz solch hoch maleinierter Alkenylbernsteinsäureanhydride führen auch kürzerkettige Polyamine mit beispielsweise 3, 4 oder 5 N-Atomen zu besagten Problemen bei der Kälteadditivierung.

[0037] Die Umsetzung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit Polyaminen führt zu Produkten, die ein oder mehrere Amid- und/oder Imidbindungen pro Polyamin sowie in Abhängigkeit vom Maleinierungsgrad ein oder zwei Polyamine pro Alkylrest tragen können. Bevorzugt werden für die Umsetzung von 1,0 bis 1,7 und insbesondere 1,1 bis 1,5 mol Alkenylbernsteinsäureanhydrid pro mol Polyamin eingesetzt, so dass freie primäre Aminogruppen im Produkt verbleiben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Polyamin equimolar umgesetzt. Bei der Umsetzung von Polyaminen mit Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit hohem Acylierungsgrad von 1,1 oder mehr Anhydridgruppen pro Alkylrest wie beispielsweise 1,3 oder mehr Anhydridgruppen pro Alkylrest entstehen auch Polymere, die besonders problematisch für das Ansprechverhalten von Kälteadditiven sind.

[0038] Typische und besonders bevorzugte acylierte Stickstoffverbindungen sind durch Umsetzung von Poly(isobutyl)-, Poly(2-butenyl)-, Poly(2-methyl-2-butenyl)-, Poly(2,3-dimethyl-2-butenyl)- bzw. Poly(propenyl)bernsteinsäureanhydriden mit im Mittel etwa 1,2 bis 1,5 Anhydridgruppen pro Alkylrest, deren Alkylreste zwischen 50 und 400 C-Atome tragen, mit einer Mischung von Poly(ethylenaminen) mit mindestens 3 und bevorzugt etwa 4 bis 12 wie beispielsweise 5 bis 7 Stickstoffatomen und mindestens 2 und bevorzugt etwa 3 bis 11 wie beispielsweise 4 bis 6 Ethyleneinheiten erhältlich.

[0039] Auch öllösliche Mannich-Reaktionsprodukte auf Basis von Polyolefin-substituierten Phenolen und Polyaminen beeinträchtigen die Wirksamkeit herkömmlicher Kaltfließverbesserer. Derartige Mannich-Basen sind nach bekannten Verfahren zum Beispiel durch Alkylierung von Phenol und/oder Salicylsäure mit den oben beschriebenen Polyolefinen wie beispielsweise Poly(isobutyl)-, Poly(2-buten)-, Poly(2-methyl-2-buten)-, Poly(2,3-dimethyl-2-buten) oder ataktisches Poly(propylen) und anschließende Kondensation des Alkylphenols mit Aldehyden mit 1 bis 6 C-Atomen wie beispielsweise Formaldehyd oder dessen reaktiven Äquivalenten wie Formalin oder Paraformaldehyd und den oben beschriebenen Polyaminen wie beispielsweise TEPA, PEHA oder schweren Polyaminen herstellbar.

[0040] Das mittels Dampfdruckosmometrie bestimmte mittlere Molekulargewicht besonders effizienter, gleichzeitig aber auch für die Kälteadditivierung von Mitteldestillaten besonders kritischer Detergenzadditive liegt oberhalb 800 g/mol und insbesondere zwischen 2.000 und 20.000 g/mol wie beispielsweise zwischen 3.000 und 15.000 g/mol (gemessen mittels GPC gegen Poly(styrol)-Standards in THF). Das mittlere Molekulargewicht der oben beschriebenen Detergenzadditive kann auch über Vernetzungsreagentien erhöht und dem Verwendungszweck angepasst werden. Geeignete Vernetzungsreagentien sind zum Beispiel Dialdehyde wie Glutardialdehyd, Bisepoxide zum Beispiel abgeleitet von Bisphenol A, Dicarbonsäuren und deren reaktive Derivate wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid und Alkenylbernsteinsäureanhydride sowie höhere mehrwertige Carbonsäuren und deren Derivate wie beispielsweise Trimellitsäure, Trimellitanhydrid und Pyromellitdianhydrid.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen mindestens 3, wie

beispielsweise 4, 5 oder mehr aliphatische Kohlenwasserstoffreste. Bevorzugt besitzen diese Reste unabhängig voneinander 16 bis 26 C-Atome wie beispielsweise 17 bis 24 C-Atome. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste können linear oder verzweigt sein, bevorzugt sind sie linear. Weiterhin bevorzugt sind sie weitestgehend gesättigt; insbesondere handelt es sich dabei um Alkylreste. Ester sind besonders bevorzugt.

[0042] Erfindungsgemäß besonders geeignete Polyole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole und deren Mischpolymerisate mit einem Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 5.000 g/mol, vorzugsweise 200 bis 2.000 g/mol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform leiten sich die öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen, bevorzugt von Polyolen mit 3 bis etwa 50 OH-Gruppen wie beispielsweise 4 bis 10 OH-Gruppen ab, insbesondere von Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Sorbitan, Pentaerythrit, sowie den daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomeren mit 2 bis 10 Monomereinheiten wie z.B. Polyglycerin. Auch höhere Polyole wie beispielsweise Sorbitol, Saccharose, Glucose, Fructose sowie deren Oligomere wie beispielsweise Cyclodextrin sind als Polyole geeignet, sofern ihre veresterten bzw. veretherten Alkoxilate zumindest in anwendungsrelevanten Mengen öllöslich sind. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen haben somit einen verzweigten Polyoxyalkylenkern, an den mehrere Öllöslichkeit verleihende Alkylreste gebunden sind. Die Polyole sind im Allgemeinen mit 3 bis 70 mol Alkylenoxid, bevorzugt 4 bis 50, insbesondere 5 bis 20 mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe des Polyols umgesetzt. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Die Alkoxylierung erfolgt nach bekannten Verfahren.

[0043] Die für die Veresterung der alkoxylierten Polyole geeigneten Fettsäuren haben vorzugsweise 12 bis 30 und insbesondere 16 bis 26 C-Atome. Die Alkylreste der Fettsäuren können verzweigt oder linear sein; bevorzugte Fettsäuren tragen lineare Alkylreste. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Ricinolsäure, sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen. Bevorzugte Fettsäuremischungen enthalten mehr als 50 mol-% Fettsäuren mit mindestens 20 C-Atomen. Bevorzugt enthalten weniger als 50 mol-% der zur Veresterung verwendeten Fettsäuren Doppelbindungen, insbesondere weniger als 10 mol-%; speziell sind sie weitestgehend gesättigt. Die Veresterung kann auch ausgehend von reaktiven Derivaten der Fettsäuren wie Estern mit niederen Alkoholen (z.B. Methyl- oder Ethylester) oder Anhydriden erfolgen.

[0044] Unter weitestgehend gesättigt wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Iodzahl der verwendeten Fettsäure bzw. des verwendeten Fettalkohols von bis zu 5 g I pro 100 g Fettsäure bzw. Fettalkohol verstanden.

[0045] Zur Veresterung der alkoxylierten Polyole können auch Gemische obiger Fettsäuren mit fettlöslichen, mehrwertigen Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete mehrwertige Carbonsäuren sind Dimerfettsäuren, Alkenylbernsteinsäuren und aromatische Polycarbonsäuren sowie deren Derivate wie Anhydride und C₁- bis C₅-Ester. Bevorzugt sind Alkenylbernsteinsäure und deren Derivate mit Alkylresten mit 8 bis 200, insbesondere 10 bis 50 C-Atomen. Beispiele sind Dodeceny-, Octadeceny- und Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt werden die mehrwertigen Carbonsäuren dabei zu untergeordneten Anteilen von bis zu 30 mol-%, bevorzugt 1 bis 20 mol-%, insbesondere 2 bis 10 mol-% eingesetzt.

[0046] Ester und Fettsäure werden für die Veresterung bezogen auf den Gehalt an Hydroxylgruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits im Verhältnis 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt, bevorzugt im Verhältnis 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 und insbesondere equimolar.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform werden nach der Alkoxylierung des Polyols die endständigen Hydroxylgruppen zum Beispiel durch Oxidation oder durch Umsetzung mit Dicarbonsäuren in endständige Carboxylgruppen überführt. Durch Umsetzung mit Fettalkoholen mit 8 bis 50, insbesondere 12 bis 30, speziell 16 bis 26 C-Atomen werden ebenfalls erfindungsgemäße Polyoxyalkylenester erhalten. Bevorzugte Fettalkohole bzw. Fettalkoholmischungen enthalten mehr als 50 mol-% Fettalkohole mit mindestens 20 C-Atomen. Bevorzugt enthalten weniger als 50 mol-% der zur Veresterung verwendeten Fettalkohole Doppelbindungen, insbesondere weniger als 10 mol-%; speziell sind sie weitestgehend gesättigt. Auch Ester alkoxylierter Fettalkohole mit Fettsäuren, die oben genannte Anteile an Poly(alkylenoxiden) enthalten und deren Fettalkohol und Fettsäure oben genannte Alkylkettenlängen und Sättigungsgrade besitzen, sind erfindungsgemäß geeignet.

[0048] Die Veresterung wird nach üblichen Verfahren durchgeführt. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung von Polyolalkoxyolat mit Fettsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. para-Toluolsulfonsäure, C₂- bis C₅₀-Alkylbenzolsulfonsäuren, Methansulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern. Die Abtrennung des Reaktionswassers kann destillativ durch Direktkondensation oder bevorzugt mittels azeotroper Destillation in Anwesenheit organischer Lösemittel, insbesondere aromatischer Lösemittel wie Toluol, Xylol oder auch höher siedenden Gemischen wie ®Shellsol A, ®Shellsol B, ®Shellsol AB oder Solvent Naphtha erfolgen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt im Wesentlichen vollständig, d.h. für die Veresterung werden 1,0 bis 1,5 mol Fettsäure pro mol Hydroxylgruppen eingesetzt. Die Säurezahl der Ester liegt im Allgemeinen unter 15 mg KOH/g, bevorzugt unter 10 mg KOH/g speziell unter 5 mg KOH/g. Die OH-Zahl der Ester liegt bevorzugt unter 20 mg KOH/g und speziell unter 10 mg KOH/g. Eine möglichst vollständige Veresterung hat sich für eine effiziente Wirksamkeit im Zusammenwirken mit Detergenzadditiven als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin wird dadurch verhindert, dass das additivierte Mitteldestillat unerwünschte Emulsionen mit gegebenenfalls in

Lagerbehältern anwesendem Wasser bildet.

[0049] Des weiteren können die oben beschriebenen alkoxylierten Polyole durch Veretherung mit Fettalkoholen mit 8 bis 50, insbesondere 12 bis 30, speziell 16 bis 26 C-Atomen in erfindungsgemäß geeignete Polyoxyalkylenverbindungen überführt werden. Die hierfür bevorzugten Fettalkohole sind linear und weitestgehend gesättigt. Bevorzugt erfolgt die Veretherung vollständig oder zumindest weitestgehend vollständig. Die Veretherung wird nach bekannten Verfahren durchgeführt.

[0050] Besonders bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen leiten sich von Polyolen mit 3, 4 und 5 OH-Gruppen ab, die pro Hydroxylgruppe des Polyols etwa 5 bis 10 mol von Ethylenoxid abgeleitete Struktureinheiten tragen und weitestgehend vollständig mit weitestgehend gesättigten C₁₇-C₂₄-Fettsäuren verestert sind. Weitere besonders bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen sind mit weitestgehend gesättigten C₁₇-C₂₄-Fettsäuren veresterte Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von etwa 350 bis 1.000 g/mol. Beispiele für besonders geeignete Polyoxyalkylenverbindungen sind mit Stearin- und insbesondere Behensäure veresterte Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 350 und 800 g/mol; Neopentylglykol-14-ethylenoxid-distearat (mit 14 mol Ethylenoxid alkoxyliertes und anschließend mit 2 mol Stearinsäure verestertes Neopentylglykol) und insbesondere Neopentylglykol-14-ethylenoxid-dibehenat; Glycerin-20-ethylenoxid-tristearat, Glycerin-20-ethylenoxid-dibehenat und insbesondere Glycerin-20-ethylenoxid-tribehenat; Trimethylolpropan-22-ethylenoxid-tribehenat; Sorbitan-25-ethylenoxid-tristearat, Sorbitan-25-ethylenoxid-tetrastearat, Sorbitan-25-ethylenoxid-tribehenat und insbesondere Sorbitan-25-ethylenoxid-tetrabehenat; Pentaerythritol-30-ethylenoxid-tribehenat, Pentaerythritol-30-ethylenoxid-tetrastearat und insbesondere Pentaerythritol-30-ethylenoxid-tetrabehenat und Pentaerythritol-20-ethylenoxid-10-propylenoxid-tetrabehenat.

[0051] Das Mengenverhältnis zwischen Detergenzadditiv und Polyoxyalkylenverbindung im additivierten Öl kann in weiten Grenzen variieren. Besonders bewährt hat sich ein Einsatz von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsteilen wie beispielsweise 0,3 bis 3 Gewichtsteile an Polyoxyalkylenverbindung pro Gewichtsteil Detergenzadditiv, jeweils bezogen auf den Wirkstoff.

[0052] Als Fließverbesserer, die in den erfindungsgemäßen Mitteldestillaten eingesetzt werden, kommen insbesondere eine oder mehrere der folgenden Substanzklassen III bis VII in Betracht, wobei bevorzugt Ethylen-Copolymere (Bestandteil III) oder deren Mischungen mit einem oder mehreren der Bestandteile IV bis VII eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich dabei Mischungen aus Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) und Alkylphenol-Aldehydharzen (Bestandteil V), aus Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) und Kammpolymeren (Bestandteil VI) sowie aus Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) und Olefin(co)polymeren (Bestandteil VII). Für die Paraffindispargierung haben sich insbesondere Mischungen von Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) mit den Bestandteilen IV und V bzw. den Bestandteilen IV und VI bewährt.

[0053] Bevorzugte Kaltfließverbesserer als Bestandteil III sind Copolymere aus Ethylen und olefinisch ungesättigten Verbindungen. Als Ethylen-Copolymere eignen sich insbesondere solche, die neben Ethylen 8 bis 21 mol-%, insbesondere 10 bis 18 mol-% olefinisch ungesättigte Verbindungen als Comonomere enthalten.

[0054] 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.

[0055] Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1



worin R¹ C₁ bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄ bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

[0056] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R¹ 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, Vinylisobutyrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Versäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Ethylen-Copolymere Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 1 worin R¹ für C₄ bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄ bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl steht.

[0058] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R² Wasserstoff oder Methyl und R³ C₁- bis C₃₀-Alkyl, vorzugsweise C₄- bis C₁₆-Alkyl, speziell C₆- bis C₁₂-Alkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-

Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen dieser Comonomere. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein. Ein Beispiel für einen solchen Acrylester ist Hydroxyethylmethacrylat.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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 Additiv- und Ölmischungen 0,1 bis 25, bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsteile Ethylencopolymere pro Gewichtsteil der erfindungsgemäßen Additivkombination.

[0065] Als weitere Kaltfließverbesserer sind öllösliche polare Stickstoffverbindungen (Bestandteil IV) geeignet. Hierbei 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 $-(\text{A}-\text{O})_x$ -E oder $-(\text{CH}_2)_n$ -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 $-(\text{A}-\text{O})_x$ 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 Ket- tenschnitte 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.

[0066] Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



[0067] 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, 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 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 Mitteldestillat löst. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Olefine, Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkylvinylester und 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. 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.

[0068] 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 mit 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 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 niederer ungesättigter Alkohole.

Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Ethylen-Copolymeren III und öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen als Bestandteil IV kann je nach Anwendungsfall variieren. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen bezogen auf die Wirkstoffe 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsteile mindestens einer öllöslichen polaren Stickstoffverbindung pro Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Additivkombination.

[0069] Weiterhin als Fließverbesserer geeignet sind Alkylphenol-Aldehydharze als Bestandteil V. Dies 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 V 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 isoPentyl-, 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.

[0070] Geeignete Alkylphenolharze können auch Struktureinheiten weiterer Phenolanaloge wie Salicylsäure, Hydroxybenzoesäure sowie deren Derivate wie Ester, Amide und Salze enthalten oder aus ihnen bestehen.

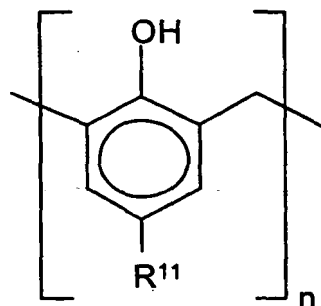
[0071] Geeignete Aldehyde für die Alkylphenol-Aldehydharze sind solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, 2-Ethylhexanal, Benzaldehyd, Glyoxalsäure sowie deren reaktive Äquivalente wie Paraformaldehyd und Trioxan. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd und insbesondere Formalin.

[0072] Das mittels Gelpermeationschromatographie gegen Poly(styrol)-Standards in THF gemessenes 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.

[0073] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich dabei um Alkylphenol-Formaldehydharze, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel

5

10



15

worin R^{11} für C_1 - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl, $O-R^{10}$ oder $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} für C_1 - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthalten. R^{10} steht bevorzugt 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. Besonders bevorzugt steht R^{11} 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.

20

[0074] Diese Alkylphenol-Aldehydharze sind nach bekannten Verfahren zugänglich, z.B. durch Kondensation der entsprechenden Alkylphenole mit Formaldehyd, d.h. mit 0,5 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Formaldehyd pro Mol Alkylphenol. Die Kondensation kann lösemittelfrei erfolgen, bevorzugt erfolgt sie jedoch in Gegenwart eines nicht oder nur teilweise wassermischbaren inerten organischen Lösemittels wie Mineralöle, Alkohole, Ether und ähnliches. Besonders bevorzugt sind Lösemittel, die mit Wasser Azeotrope bilden können. Als derartige Lösemittel werden insbesondere Aromaten wie Toluol, Xylol Diethylbenzol und höher siedende kommerzielle Lösemittelgemische wie [®]Shellsol AB, und Solvent Naphtha eingesetzt. Auch Fettsäuren und deren Derivate wie beispielsweise Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 5 C-Atomen wie beispielsweise Ethanol und insbesondere Methanol sind als Lösemittel geeignet. Die Kondensation erfolgt bevorzugt zwischen 70 und 200°C wie beispielsweise zwischen 90 und 160°C. Sie wird üblicherweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Basen oder vorzugsweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Säuren katalysiert. Als saure Katalysatoren sind neben Carbonsäuren wie Essigsäure und Oxalsäure insbesondere starke Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure sowie Sulfonsäuren gebräuchliche Katalysatoren. Besonders geeignete Katalysatoren sind Sulfonsäuren, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens einen gesättigten oder ungesättigten, linearen, verzweigten und/oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen und bevorzugt mit 3 bis 24 C-Atomen enthalten. Besonders bevorzugt sind aromatische Sulfonsäuren, speziell alkylaromatische Mono-Sulfonsäuren mit einem oder mehreren C_1 - C_{28} -Alkylresten und insbesondere solche mit C_3 - C_{22} -Alkylresten. Geeignete Beispiele sind Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, 2-Mesitylensulfonsäure, 4-Ethylbenzolsulfonsäure, Isopropylbenzolsulfonsäure, 4-Butylbenzolsulfonsäure, 4-Octylbenzolsulfonsäure; Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure.

35

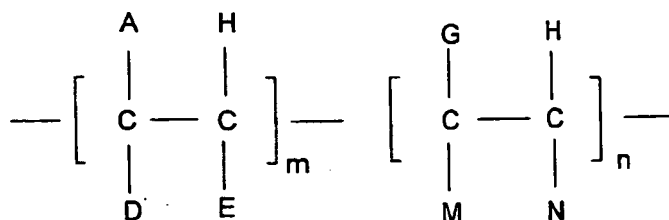
40

[0075] Auch Mischungen dieser Sulfonsäuren sind geeignet. Üblicherweise verbleiben diese nach Beendigung der Reaktion als solche oder in neutralisierter Form im Produkt. Bevorzugt werden zur Neutralisation Amine und/oder aromatische Basen eingesetzt, da sie im Produkt verbleiben können; Metallionen enthaltende und damit Asche bildende Salze werden üblicherweise abgetrennt.

[0076] Ebenfalls als Fließverbesserer geeignete Kammpolymere (Bestandteil VI) können beispielsweise durch die Formel

45

50



beschrieben werden. Darin bedeuten

55

- 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;
 M H, COOR", OCOR", OR", COOH;
 N H, R", COOR", OCOR, einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 50 Kohlenstoffatomen;
 5 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.

[0077] 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 C_2-C_6 -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-Decan-1-ol, n-Dodecan-1-ol, n-Tetradecan-1-ol, n-Hexadecan-1-ol, n-Octadecan-1-ol, n-Eicosan-1-ol und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Tetradecan-1-ol und n-Hexadecan-1-ol. Als Kammpolymere ebenfalls geeignet sind Poly(alkylacrylate), Poly(alkylmethacrylate) und Poly(alkylvinylether), die sich von Alkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen ableiten sowie Poly(vinylester), die sich von Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen ableiten.

[0078] Weiterhin als Fließverbesserer geeignet sind Homo- und Copolymere von Olefinen mit 2 bis 30 C-Atomen (Bestandteil VII). Diese 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 Olefinen 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. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Copolymere. Weiterhin bevorzugt sind Copolymere verschiedener Olefine mit 5 bis 30 C-Atomen wie beispielsweise Poly(hexen-codocen). Die Olefinhomo- und Copolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

[0079] Weitere geeignete Olefinocopolymere 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.

[0080] Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und den weiteren Bestandteilen V, VI und VII ist im allgemeinen jeweils zwischen 1:10 und 10:1, bevorzugt zwischen 1:5 und 5:1.

[0081] Die erfindungsgemäßen Additive werden zwecks einfacherer Handhabung bevorzugt als Konzentrate eingesetzt, die 10 bis 95 Gew.-% und bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% wie beispielsweise 25 bis 60 Gew.-% an Lösemittel enthalten. Bevorzugte Lösemittel sind höher siedende, niedrig viskose aliphatische, aromatische und alkylaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ether sowie deren Gemische. Bevorzugt enthalten derartige Konzentrate 0,01 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichtsteile wie beispielsweise 0,3 bis 3 Gewichtsteile der Polyoxyalkylenverbindung pro Gewichtsteil Detergenzadditiv.

[0082] Die erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenverbindungen verbessern das Ansprechverhalten von Detergenzadditiv enthaltenden Mitteldestillaten wie Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl für herkömmliche Fließverbesserer hinsichtlich der Absenkung von Pour Point und CFPP-Wert sowie der Verbesserung der Paraffindispersierung.

[0083] Besonders bevorzugte Mineralöldestillate sind Mitteldestillate. Als Mitteldestillat bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden, im Bereich von etwa 150 bis 450°C und insbesondere im Bereich von etwa 170 bis 390°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Üblicherweise enthalten Mitteldestillate etwa 5 bis 50 Gew.-% wie beispielsweise etwa 10 bis 35 Gew.-% n-Paraffine, von denen die längerkettigen bei Abkühlung auskristallisieren und die Fließfähigkeit des Mitteldestillats beeinträchtigen können. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mitteldestillaten mit niedrigem Aromatengehalt von weniger als 21 Gew.-%, wie beispielsweise weniger als 19 Gew.-%. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weiterhin in Mitteldestillaten mit niedrigem Siedeende, das heißt in solchen Mitteldestillaten, die 90 %-Destillationspunkte unter 360°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 340°C aufweisen und des weiteren in solchen Mitteldestillaten, die Siedebreiten zwischen 20 und 90 % . Destillationsvolumen von weniger als 120°C und insbesondere von weniger als 110°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.

[0084] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind ebenfalls zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Detergenzadditive enthaltenden 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.

[0085] 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, Scheabaumnuß, 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, Palmen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0086] Besonders geeignet als Biokraftstoffe sind niedrige Alkylester von Fettsäuren. Hier kommen beispielsweise handelsübliche Mischungen der Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure in Betracht. Bevorzugte Ester haben eine Iodzahl von 50 bis 150 und insbesondere von 90 bis 125. Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind solche, die hauptsächlich, d. h. zu mindestens 50 Gew.-% Methylester von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten. Die bevorzugten niedrigeren Alkylester von Fettsäuren sind die Methylester von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

[0087] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunkterniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit anderen Detergenzien, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Dispergatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Lubricity-Additiven, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

Verbesserung der Kaltfließfähigkeit von Mitteldestillaten

[0088] Zur Beurteilung des Effekts der erfindungsgemäßen Additive auf die Kaltfließ Eigenschaften von Mitteldestillaten wurden Detergenzadditive (A) mit verschiedenen Polyoxyalkylenverbindungen (B) sowie Ethylen-Copolymeren (C) und Paraffindispergatoren (D) mit den unten angegebenen Charakteristika eingesetzt.

[0089] Die Unterdrückung des negativen Effekts der Detergenzadditive auf bekannte Kaltfließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate durch Polyoxyalkylenverbindungen wird zum einen an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) beschrieben.

[0090] Des Weiteren wird die Paraffindispergierung 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 Paraffindispergierung.

[0091] Zusätzlich werden direkt nach der Kaltlagerung 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 Paraffindispergierung.

EP 1 801 187 B1

Tabelle 1: Charakterisierung der Testöle:

Als Testöle wurden aktuelle Mitteldestillate aus europäischen Raffinerien herangezogen. Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgte gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015. Die Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen erfolgte gemäß DIN EN 12916 (Ausgabe November 2001)				
	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4
Destillation				
IBP [°C]	192	186	165	184
20% [°C]	250	222	228	225
90% [°C]	322	324	335	338
(90-20)% [°C]	72	102	107	113
FBP [°C]	347	352	359	363
Cloud Point [°C]	-8,0	-8,9	-4,4	-6,7
CFPP [°C]	-10	-10	-5	-9
Dichte @15°C [g/cm³]	0,835	0,8307	0,8273	0,8340
Schwefelgehalt [ppm]	<10	<10	15	31
Aromatengehalt [Gew.-%]	19,6	18,8	22,8	22,7
davon mono [Gew.-%]	18,0	18,2	20,6	20,7
di [Gew.-%]	1,6	0,6	2,1	2,0
poly [Gew.-%]	<0,1	<0,1	0,1	< 0,1

Folgende Additive wurden eingesetzt:

(A) Charakterisierung der eingesetzten Detergenzadditive

[0092] Als Detergenzadditive A wurden verschiedene in Tabelle 2 aufgeführte Umsetzungsprodukte aus Alkenylbernsteinsäureanhydriden (Maleinierungsgrad etwa 1,2 bis 1,3) auf Basis hochreaktiver Polyolefine (Molekulargewicht siehe Tabelle 2; Anteil der endständigen Doppelbindungen > 90 %) mit Polyaminen eingesetzt. Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Polyamin wurden dazu im molaren Verhältnis von 1,0 bis 1,5 Mol Säureanhydridgruppen (SA) pro Mol Polyamin umgesetzt (siehe Tabelle 2). Zur besseren Dosierbarkeit wurden die Detergenzadditive als 33 %ige Lösungen in höhersiedendem aromatischem Lösemittel verwendet; die in den Tabellen 2 bis 4 für die Detergenzadditive angegebenen Dosierraten beziehen sich jedoch auf den eingesetzten Wirkstoff.

(B) Charakterisierung der eingesetzten Polyoxyalkylenverbindungen

[0093]

- B1) Glycerin-20-ethylenoxid-tribehenat, 50 %ig in Solvent Naphtha.
- B2) Glycerin-28-ethylenoxid-tristearat, 50 %ig in Solvent Naphtha
- B3) Pentaerythritol-30-ethylenoxid-tetrabehenat, 50 %ig in Solvent Naphtha
- B4) Polyethylenglykol-600-Dibehenat, 50 %ig in Solvent Naphtha

[0094] In den Beispielen B1) bis B3) geben die Zahlen -20-, -28- und -30- die Anzahl der Mole Alkylenoxid pro mol Glycerin an. In Beispiel B4) gibt die Zahl -600- das Molekulargewicht des zur Veresterung eingesetzten Polyethylenglykols an.

Charakterisierung der weiteren Fließverbesserer

[0095]

C1) Terpolymer aus Ethylen, 30 Gew.-% Vinylacetat und 8 Gew.-% Neodecansäurevinylester mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität V_{140} von 95 mPas, 65 %ig in Kerosin

C2) Mischung gleicher Teile von C1) und einem Copolymer aus Ethylen und 32 Gew.-% Vinylacetat mit einer bei

EP 1 801 187 B1

140°C gemessenen Schmelzviskosität V_{140} von 125 mPas, 56 %ig in Kerosin.

D1) Mischung aus 2 Teilen Umsetzungsprodukt eines Copolymers aus C_{14}/C_{16} - α -Olefin und Maleinsäureanhydrid mit 2 Äquivalenten hydriertem Ditalgfettamin mit einem Teil Nonylphenol-Formaldehydharz, 50 %ig in Solvent Naphtha.

D2) Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin zum Amid-Ammoniumsalz, hergestellt gemäß EP 0 398 101, 50 %ig in Solvent Naphtha.

D3) Mischung gleicher Teile eines Umsetzungsprodukts aus Phthalsäureanhydrid und 2 Äquivalenten Di(hydriertem Talgfett)amin mit einem Copolymer aus Fumarsäure-ditetradecylester, 50 %ig in Solvent Naphtha.

[0096] Die Bestimmung der CFPP-Werte in Testöl 1 erfolgte nach Additivierung des Öls mit 200 ppm C2 und 150 ppm D1.

Tabelle 2: Kaltfließverbesserung in Testöl 1

Beispiel	Detergenzadditiv (DA)				Dosierrate DA/ppm	CFPP in Testöl 1/°C		
	Polyolefin	Mw Polyolefin	Polyamin	mol SA / mol Polyamin		ohne DA	mit DNA	mit DA +50 ppm B1
1	PIB	700	TEPA	1,0	150	-29	-25	-28
2	PIB	700	TEPA	1,4	150	-29	-26	-28
3	PIB	1000	PEHA	1,0	150	-29	-22	-29
4	PIB	1000	PEHA	1,5	150	-29	-21	-28
5	PIB	1000	PAM	1,0	150	-29	-18	-30
6	PIB	1000	PAM	1,3	150	-29	-15	-28
7	APP	1150	TEPA	1,0	150	-29	-25	-28
8	APP	1150	TEPA	1,5	150	-29	-25	-30
9	APP	1150	PEHA	1,1	150	-29	-24	-30
10	APP	1150	PEHA	1,5	150	-29	-26	-28
11	APP	1150	PAM	1,0	150	-29	-20	-28
12	APP	1150	PAM	1,5	150	-29	-20	-28
13	P2B	1000	TEPA	1,0	150	-29	-21	-29
14	P2B	1000	TEPA	1,3	150	-29	-20	-27
15	P2B	1200	PEHA	1,0	150	-29	-20	-28
16	P2B	1200	PEHA	1,4	150	-29	-18	-28
17	P2B	1000	PAM	1,1	150	-29	-11	-29
18	P2B	1000	PAM	1,4	150	-29	-14	-30

[0097] DA = Detergenzadditiv; PIB = Poly(isobutylen); APP = ataktisches Poly(propylen); P2B = Poly(buten) aus Gemisch verschiedener Butenisomere mit einem Anteil an 2-Buten von ca. 80 %; TEPA = Tetraethylenpentamin; PEHA = Pentaethylenhexamin; PAM = schweres Polyamin

[0098] In den Beispielen der folgenden Tabellen 3 bis 5 wurden als Detergenzadditiv A1 das Umsetzungsprodukt aus Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid und Pentaethylenhexamin gemäß Tabelle 2, Beispiel 3, als Detergenzadditiv A2 das Umsetzungsprodukt aus Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid und Pentaethylenhexamin gemäß Tabelle 2, Beispiel 4 und als Detergenzadditiv A3 das Umsetzungsprodukt aus Poly(butenyl)bernsteinsäureanhydrid und schweren Polyaminen gemäß Tabelle 2, Beispiel 18 verwendet.

EP 1 801 187 B1

Tabelle 3: Kaltfließverbesserung in Testöl 2

Beispiel	Additive				Testöl 2 CFPP [°C]
	A	B	C	D	
19 (Vgl.)	-	-	75 ppm C2	-	-14
20 (Vgl.)	-	-	100 ppm C2	-	-19
21 (Vgl.)	-	-	150 ppm C1	-	-20
22 (Vgl.)	-	-	75 ppm C1	150 D1	-21
23 (Vgl.)	-	-	100 ppm C1	150 D1	-29
24 (Vgl.)	-	-	150 ppm C1	150 D1	-31
25 (Vgl.)	50 A1	-	75 ppm C1	150 D1	-14
26 (Vgl.)	50 A1	-	100 ppm C1	150 D1	-19
27 (Vgl.)	50 A1	-	150 ppm C1	150 D1	-20
28 (Vgl.)	50 A1	-	150 ppm C1	250 D1	-20
29	50 A1	25 B1	75 ppm C1	150 D1	-23
30	50 A1	25 B1	100 ppm C1	150 D1	-30
31	50 A1	25 B1	150 ppm C1	150 D1	-32
32	50 A1	25 B4	75 ppm C1	150 D1	-19
33	50 A1	25 B4	100 ppm C1	150 D1	-27
34	50 A1	25 B4	150 ppm C1	150 D1	-30
35 (Vgl.)	50 A2	-	75 ppm C1	150 D1	-15
36 (Vgl.)	50 A2	-	100 ppm C1	150 D1	-12
37 (Vgl.)	50 A2	-	150 ppm C1	150 D1	-20
38 (Vgl.)	50 A2	-	150 ppm C1	250 D1	-21
39	50 A2	25 B1	75 ppm C1	150 D1	-22
40	50 A2	25 B1	100 ppm C1	150 D1	-28
41	50 A1	25 B1	150 ppm C1	150 D1	-30

Tabelle 4: Kaltfließverbesserung in Testöl 3

Beispiel	Additive [ppm]				Testöl 3 (CP -4,4°C)			
	A	B	C	D	CFPP [°C]	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CP _{KS} [°C]
42 (Vgl.)	-	-	400 C2	200 D1	-20	2	trüb	-3,1
43 (Vgl.)	-	-	535 C2	265 D1	-22	2	trüb	-3,2
44 (Vgl.)	40 A2	-	400 C2	200 D1	-17	20	wolkig	0,2
45 (Vgl.)	40 A2	-	535 C2	265 D1	-18	10	wolkig	-1,2
46	40 A2	25 B1	400 C2	200 D1	-21	2	trüb	-3,3
47	40 A2	25 B1	535 C2	265 D1	-24	2	trüb	-2,9
48	40 A2	50 B1	400 C2	200 D1	-22	2	trüb	-3,0
49	40 A2	50 B1	535 C2	265 D1	-24	2	trüb	-2,9
50	40 A2	50 B2	400 C2	200 D1	-21	0	trüb	-1,4
51	40 A2	50 B2	535 C2	265 D1	-22	0	trüb	-2,3

EP 1 801 187 B1

(fortgesetzt)

Beispiel	Additive [ppm]				Testöl 3 (CP -4,4°C)			
	A	B	C	D	CFPP [°C]	Sediment [Vol.-%]	Aussehen Ölphase	CP _{KS} [°C]
52	40 A2	50 B4	400 C2	200 D1	-19	4	trüb	-2,4
53	40 A2	50 B4	535 C2	265 D1	-21	3	trüb	-3,2
54 (Vgl.)	50 A3	-	400 C2	200 D1	-15	46	klar	+2,4
55 (Vgl.)	50 A3	-	535 C2	265 D1	-19	48	klar	+1,6
56	50 A3	100 B1	400 C2	200 D1	-30	0	trüb	-2,4
57	50 A3	100 B1	535 C2	265 D1	-21	0	trüb	-3,1
58	50 A3	200 B1	400 C2	200 D1	-22	0	trüb	-3,1
59	50 A3	200 B4	400 C2	200 D1	-19	4	trüb	-0,1
60	50 A3	200 B4	535 C2	365 D1	-20	2	trüb	-1,6

Tabelle 5: Kaltfließverbesserung in Testöl 4

Beispiel	Additive				Testöl 4 CFPP [°C]
	A	B	C	D	
61 (Vgl.)	-	-	50 ppm C1	-	-12
62 (Vgl.)	-	-	100 ppm C1	-	-14
63 (Vgl.)	-	-	200 ppm C1	-	-20
64 (Vgl.)	75 ppm A3	-	50 ppm C1	-	-9
65 (Vgl.)	75 ppm A3	-	100 ppm C1	-	-10
66 (Vgl.)	75 ppm A3	-	200 ppm C1	-	-12
67	75 ppm A3	50 ppm B1	50 ppm C1	-	-13
68	75 ppm A3	50 ppm B1	100 ppm C1	-	-15
69	75 ppm A3	40 ppm B3	50 ppm C1	-	-12
70	75 ppm A3	40 ppm B3	100 ppm C1	-	-14
71 (Vgl.)	-	-	50 ppm C1	150 ppm D1	-22
72 (Vgl.)	-	-	100 ppm C1	150 ppm D1	-28
73 (Vgl.)	-	-	200 ppm C1	150 ppm D1	-30
74 (Vgl.)	100 ppm A2	-	50 ppm C1	150 ppm D1	-16
75 (Vgl.)	100 ppm A2	-	100 ppm C1	150 ppm D1	-18
76 (Vgl.)	100 ppm A2	-	200 ppm C1	150 ppm D1	-19
77	100 ppm A2	50 ppm B1	50 ppm C1	150 ppm D1	-23
78	100 ppm A2	50 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm D1	-27
79	100 ppm A2	50 ppm B3	50 ppm C1	150 ppm D1	-24
80	100 ppm A2	50 ppm B3	100 ppm C1	150 ppm D1	-30
81 (Vgl.)	-	-	50 ppm C1	150 ppm D2	-21
82 (Vgl.)	-	-	100 ppm C1	150 ppm D2	-26
83 (Vgl.)	-	-	200 ppm C1	150 ppm D2	-27
84 (Vgl.)	100 ppm A2	-	50 ppm C1	150 ppm D2	-14

(fortgesetzt)

Beispiel	Additive				Testöl 4 CFPP [°C]
	A	B	C	D	
85 (Vgl.)	100 ppm A2	-	100 ppm C1	150 ppm D2	-15
86 (Vgl.)	100 ppm A2	-	200 ppm C1	150 ppm D2	-17
87	100 ppm A2	40 ppm B1	50 ppm C1	150 ppm D2	-22
88	100 ppm A2	40 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm D2	-26
89	100 ppm A2	50 ppm B4	50 ppm C1	150 ppm D3	-20
90	100 ppm A2	50 ppm B4	100 ppm C1	150 ppm D3	-24

[0099] Die Versuche zeigen, dass die Beeinträchtigung Kaltfließeigenschaften wie zum Beispiel des CFPP-Werts und der Paraffindispersierung von mit Fließverbesserer additierten Mitteldestillaten nur durch Zugabe der erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenverbindungen ausgeglichen werden kann. Durch höhere Dosierung des Fließverbesserers alleine kann dieses Ergebnis nicht erzielt werden.

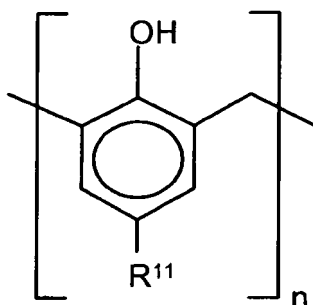
Patentansprüche

- Verwendung mindestens einer öllöslichen Polyoxyalkylenverbindung, wobei diese Polyoxyalkylenverbindung ein öllöslicher Ester, Ether oder Ether/Ester von alkoxylierten Polyolen mit mindestens drei, sich von Alkylenoxiden mit 2 bis 5 C-Atomen ableitenden, repetitiven Alkoxyeinheiten pro OH-Gruppe des Polyols ist, der mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 30 C-Atomen trägt, zur Verbesserung des Ansprechverhaltens hinsichtlich der Absenkung von Pour Point und CFPP und Verbesserung der Paraffindispersierung von Mitteldestillaten, die mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv enthalten, auf Mineralölkaltfließverbesserer, ausgewählt aus

III) Copolymeren aus Ethylen und 8 bis 21 mol-% olefinisch ungesättigten Verbindungen, wobei die olefinisch ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind aus einem oder mehreren Vinylestern, Acrylestern, Methacrylestern, Alkylvinylethern und/oder Alkenen, welche mit Hydroxylgruppen substituiert sein können;

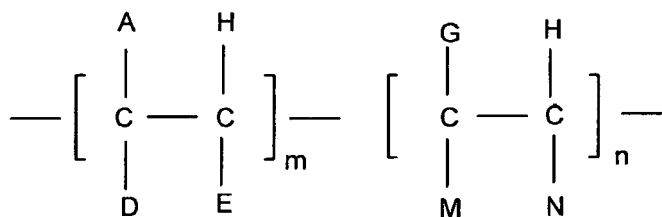
IV) öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen, welche Umsetzungsprodukte von Aminen der Formel $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ sind, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -Alkenyl, insbesondere $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(\text{A-O})_x\text{-E}$ oder $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$ bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl, und n = 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl oder $-(\text{A-O})_x$ bedeuten, mit Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten;

V) Alkylphenol-Formaldehydharzen, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^{11} für $\text{C}_1\text{-C}_{200}$ -Alkyl oder -Alkenyl, O-R^{10} oder O-C(O)-R^{10} , R^{10} für $\text{C}_1\text{-C}_{200}$ -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht;

VI) Kammpolymeren der Formel



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;

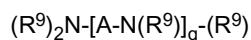
R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

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

n eine Zahl zwischen 0 und 0,6 bedeuten;

VII) Homo- und Copolymeren von Olefinen mit 2 bis 30 C-Atomen, welche Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen,

worin das Detergenzadditiv eine öllösliche, amphiphile Verbindung ist, die mindestens einen Alkyl- oder Alkenylrest umfasst, der an eine polare Gruppe gebunden ist, wobei der Alkyl- oder Alkenylrest 20 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst, und wobei die polare Gruppe der Detergenzadditive von Polyaminen der Formel



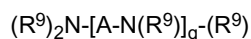
abgeleitet ist, worin jedes R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest -(A-O)_r oder Polyiminoalkylenrest -[A-N(R⁹)]_s-(R⁹) steht, wobei jedoch mindestens ein R⁹ für Wasserstoff steht, q für eine ganze Zahl von 1 bis 19, A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 50 stehen, und wobei die Mitteldestillate mehr als 10 ppm mindestens eines aschefreien, stickstoffhaltigen Detergenzadditivs enthalten, und

wobei bezogen auf einen Gewichtsteil des aschefreien stickstoffhaltigen Detergenzadditivs 0,01 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer öllöslichen Polyoxyalkylenverbindung zur Anwendung kommen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Alkyl- oder Alkenylrest des Detergenzadditivs von Oligomeren niederer Olefine mit 3 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist.

3. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, wobei sich das Detergenzadditiv von einem Alkenylbernsteinsäureanhydrid ableitet, das einen Maleinierungsgrad, bezogen auf die mit ungesättigten Carbonsäuren umgesetzten Anteile der Poly(olefine), von im Mittel mehr als 1 Dicarbonsäureeinheit pro Alkylrest aufweist.

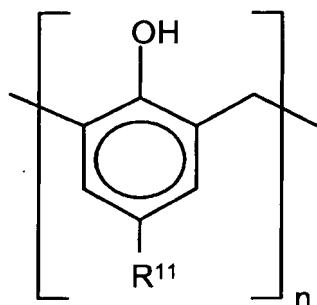
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die polare Gruppe der Detergenzadditive von Polyaminen der Formel



abgeleitet ist, worin R⁹ für Wasserstoff, q für eine ganze Zahl von 3 bis 19, A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, und r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 50 stehen.

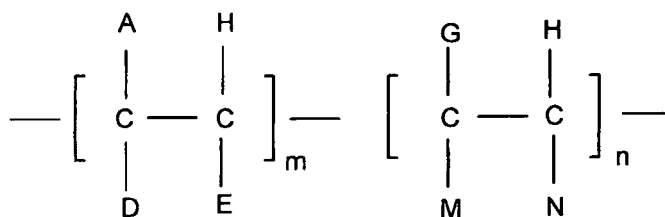
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polyamin, von dem sich das Detergenzadditiv ableitet, von Piperazin abgeleitete Strukturelemente enthält.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polyamin, von dem sich das Detergenzadditiv ableitet, mindestens eine primäre Aminogruppe enthält.
7. Verwendung nach Anspruch 4, wobei das Polyamin, von dem sich das Detergenzadditiv ableitet, mehr als 10 Gew.-% an Aminen enthält, bei denen q gleich 4 oder größer als 4 ist.
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen mindestens 3 aliphatische Kohlenwasserstoffreste aufweisen.
9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen abgeleitet sind.
10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen Ester, Ether und/oder Ether/Ester sind, in denen weniger als 50 mol-% der zur Veresterung verwendeten Fettsäuren Doppelbindungen aufweisen.
11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Kaltfließverbesserer Copolymere aus Ethylen und 8 bis 21 mol-% olefinisch ungesättigten Verbindungen umfasst, wobei die olefinisch ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind aus einem oder mehreren Vinylestern, Acrylestern, Methacrylestern, Alkylvinylethern und/oder Alkenen, welche mit Hydroxylgruppen substituiert sein können.
12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Kaltfließverbesserer öllösliche polare Stickstoffverbindungen umfasst, welche Umsetzungsprodukte von Aminen der Formel $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ sind, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(\text{A}-\text{O})_x\text{-E}$ 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 $-(\text{A}-\text{O})_x$ bedeuten, mit Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten, sind.
13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Kaltfließverbesserer Alkylphenol-Formaldehydharze umfasst, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^{11} für C_1 - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl, $\text{O}-\text{R}^{10}$ oder $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{10}$, R^{10} für C_1 - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthalten.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei der Kaltfließverbesserer Kammpolymere der Formel



umfasst, 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

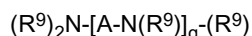
n eine Zahl zwischen 0 und 0,6 bedeuten.

15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei der Kaltfließverbesserer Homo- und Copolymere von Olefinen mit 2 bis 30 C-Atomen umfasst, welche Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, welche in Mitteldestillaten mit einem Schwefelgehalt von weniger als 100 ppm und einer Destillations-Siedebreite zwischen 20 und 90 Vol.-% von weniger als 120°C erfolgt.

17. Zusammensetzungen, enthaltend

a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv, welches eine öllösliche, amphiphile Verbindung ist, die mindestens einen Alkyl- oder Alkenylrest umfasst, der an eine polare Gruppe gebunden ist, wobei der Alkyl- oder Alkenylrest 20 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst, und wobei die polare Gruppe der Detergenzadditive von Polyaminen der Formel



abgeleitet ist, worin jedes R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest -(A-O)_r- oder Polyiminoalkylenrest -[A-N(R⁹)]_s-(R⁹) steht, wobei jedoch mindestens ein R⁹ für Wasserstoff steht, q für eine ganze Zahl von 1 bis 19, A für einen Alkylenrest mit 1 bis 6 C-Atomen, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 50 stehen, und

b) mindestens eine öllösliche Polyoxyalkylenverbindung, welche ein öllöslicher Ester, Ether oder Ether/Ester von alkoxylierten Polyolen mit mindestens drei, sich von Alkylenoxiden mit 2 bis 5 C-Atomen ableitenden, repetitiven Alkoxyeinheiten pro OH-Gruppe des Polyols ist, der mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 30 C-Atomen trägt, enthaltend 0,01 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer öllöslichen Polyoxyalkylenverbindung pro Gewichtsteil des aschefreien, stickstoffhaltigen Detergenzadditivs.

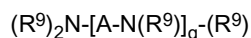
18. Zusammensetzungen nach Anspruch 17, enthaltend 5 bis 90 Gew.-% der Bestandteile a) und b) sowie 10 bis 95 Gew.-% Lösemittel.

19. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 18, worin der Alkyl- oder Alkenylrest des Detergenzadditivs von Oligomeren niederer Olefine mit 3 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist.

20. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, worin sich das Detergenzadditiv von einem Alkenylbernsteinsäureanhydrid ableitet, das einen Maleinierungsgrad, bezogen auf die mit ungesättigten

Carbonsäuren umgesetzten Anteile der Poly(olefine), von im Mittel mehr als 1 Dicarbonsäureeinheit pro Alkylrest aufweist.

21. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, wobei die polare Gruppe der Detergenzadditive von Polyaminen der Formel



abgeleitet ist, worin R^9 für Wasserstoff, q für eine ganze Zahl von 3 bis 19, A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 50 stehen,

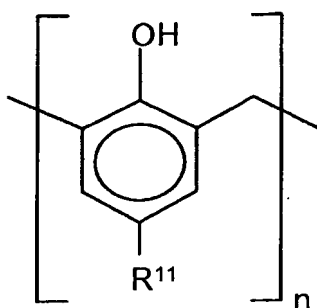
22. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 21, worin das Polyamin, von dem sich das Detergenzadditiv ableitet, von Piperazin abgeleitete Strukturelemente enthält.

23. Mitteldestillate mit einem Schwefelgehalt von weniger als 100 ppm und einer Destillations-Siedebreite zwischen 20 und 90 Vol.-% von weniger als 120°C, enthaltend 10 bis 10.000 ppm einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 28, sowie mindestens einen Mineralölkaltfließverbesserer, ausgewählt aus

III) Copolymeren aus Ethylen und 8 bis 21 mol-% olefinisch ungesättigten Verbindungen, wobei die olefinisch ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind aus einem oder mehreren Vinylestern, Acrylestern, Methacrylestern, Alkylvinylethern und/oder Alkenen, welche mit Hydroxylgruppen substituiert sein können;

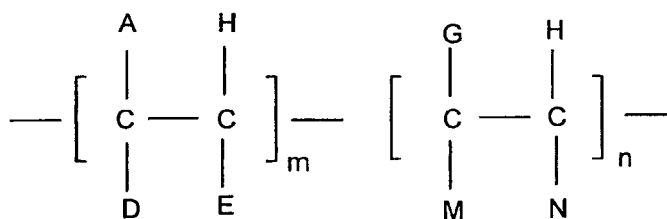
IV) öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen, welche Umsetzungsprodukte von Aminen der Formel $NR^6R^7R^8$ sind, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(A-O)_x-E$ oder $-(CH_2)_n-NYZ$ bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, $E = H$, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl, und $n = 2, 3$ oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H , C_1 - C_{30} -Alkyl oder $-(A-O)_x$ bedeuten, mit Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten;

V) Alkylphenol-Formaldehydharzen, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^{11} für C_1 - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl, $O-R^{10}$ oder $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} für C_1 - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht;

VI) Kammpolymeren der Formel



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;

VII) Homo- und Copolymeren von Olefinen mit 2 bis 30 C-Atomen, welche Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen.

24. Mitteldestillate gemäß Anspruch 23, enthaltend mehr als 10 ppm mindestens eines aschefreien, stickstoffhaltigen Detergenzadditivs und, bezogen auf einen Gewichtsteil des aschefreien stickstoffhaltigen Detergenzadditivs, 0,01 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer öllöslichen Polyoxyalkylenverbindung.

25. Mitteldestillate nach Anspruch 23, worin der Mineralölkaltfließverbesserer eine Mischung aus 0,1 bis 10 Gewichtsteilen III) pro Gewichtsteil IV) ist.

26. Mitteldestillate nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 25, worin das Gewichtsverhältnis zwischen dem Gesamtgehalt an aschefreiem stickstoffhaltigem Detergenzadditiv und öllöslicher Polyoxyalkylenverbindung einerseits und dem Gesamtgehalt an den Mineralölkaltfließverbesserern andererseits zwischen 10:1 und 1:10 liegt.

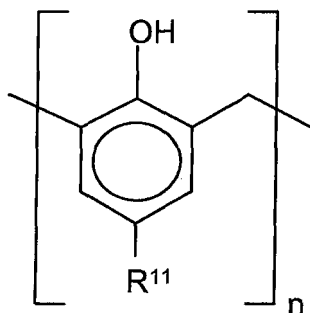
Claims

1. The use of at least one oil-soluble polyoxyalkylene compound, this polyoxyalkylene compound being an oil-soluble ester, ether or ether/ester of alkoxyated polyols having at least three repeat alkoxy units derived from alkylene oxides having from 2 to 5 carbon atoms per OH group of the polyol which bears at least two aliphatic hydrocarbon radicals having from 12 to 30 carbon atoms, for improving the response behavior with regard to the lowering of pour point and CFPP and the improvement of the paraffin dispersancy of middle distillates which comprise at least one ashless, nitrogen-containing detergent additive to mineral oil cold flow improvers, selected from

III) copolymers of ethylene and from 8 to 21 mol% of olefinically unsaturated compounds, the olefinically unsaturated compounds being selected from one or more vinyl esters, acrylic esters, methacrylic esters, alkyl vinyl ethers and/or alkenes, each of which may be substituted by hydroxyl groups;

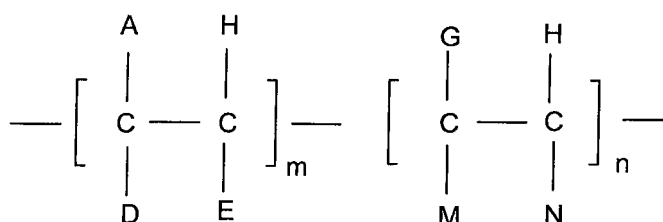
IV) oil-soluble polar nitrogen compounds which are reaction products of amines of the formula NR⁶R⁷R⁸ where R⁶, R⁷ and R⁸ may be the same or different, and at least one of these groups is C₈-C₃₆-alkyl, C₆-C₃₆-cycloalkyl, C₈-C₃₆-alkenyl, in particular C₁₂-C₂₄-alkyl, C₁₂-C₂₄-alkenyl or cyclohexyl, and the remaining groups are either hydrogen, C₁-C₃₆-alkyl, C₂-C₃₆-alkenyl, cyclohexyl, or a group of the formulae -(A-O)_x-E or -(CH₂)_n-NYZ, where A is an ethyl or propyl group, x is from 1 to 50, E = H, C₁-C₃₀-alkyl, C₅-C₁₂-cycloalkyl or C₆-C₃₀-aryl, and n = 2, 3 or 4, and Y and Z are each independently H, C₁-C₃₀-alkyl or -(A-O)_x, with compounds which contain an acyl group;

V) alkylphenol-formaldehyde resins which are oligo- or polymers having a repeat structural unit of the formula



where R^{11} is C_1 - C_{200} -alkyl or -alkenyl, $O-R^{10}$ or $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} is C_1 - C_{200} -alkyl or -alkenyl, and n is from 2 to 100;

VI) comb polymers of the formula



where

A is R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, or OR' ;

D is H, CH_3 , A or R'' ;

E is H, A;

G is H, R'' , $R''-COOR'$, an aryl radical or a heterocyclic radical;

M is H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;

N is H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, an aryl radical;

R' is a hydrocarbon chain having from 8 to 50 carbon atoms;

R'' is a hydrocarbon chain having from 1 to 10 carbon atoms;

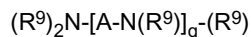
m is from 0.4 to 1.0; and

n is from 0 to 0.6;

VII) homo- and copolymers of olefins which have from 2 to 30 carbon atoms and molecular weights of up to 120 000 g/mol,

where the detergent additive is an oil-soluble amphiphilic compound which comprises at least one alkyl or alkenyl radical which is bonded to a polar group, the alkyl or alkenyl radical comprising from 20 to 500 carbon atoms and the polar group comprising 2 or more nitrogen atoms, and

wherein the polar group of the detergent additives is derived from polyamines of the formula



where each R^9 is independently hydrogen, an alkyl or hydroxyalkyl radical having up to 24 carbon atoms, a polyoxyalkylene radical $-(A-O)_r-$ or polyiminoalkylene radical $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, but at least R^9 is hydrogen, q is an integer from 1 to 19, A is an alkylene radical having from 1 to 6 carbon atoms, r and s are each independently an integer from 1 to 50, and

wherein the middle distillates contain more than 10 ppm of at least one ashless, nitrogen-containing detergent additive, and

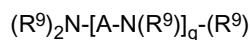
wherein, based on one part by weight of the ashless nitrogen-containing detergent additive, from 0.01 to 10 parts by weight of at least one oil-soluble polyoxyalkylene compound are used.

2. The use as claimed in claim 1, wherein the alkyl or alkenyl radical of the detergent additive is derived from oligomers

of lower olefins having from 3 to 6 carbon atoms.

3. The use as claimed in one or more of claims 1 to 2, wherein the detergent additive derives from an alkenylsuccinic anhydride which has a degree of maleation, based on the proportions of the poly(olefins) reacted with unsaturated carboxylic acids, of, on average, more than one dicarboxylic acid unit per alkyl radical.

4. The use as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the polar group of the detergent additives is derived from polyamines of the formula



where R^9 is hydrogen, q is an integer from 3 to 19, A is an alkylene radical having from 1 to 6 carbon atoms, and r and s are each independently an integer from 1 to 50.

5. The use as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the polyamine from which the detergent additive derives contains structural elements derived from piperazine.

6. The use as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the polyamine from which the detergent additive derives contains at least one primary amino group.

7. The use as claimed in claim 4, wherein the polyamine from which the detergent additive derives contains more than 10% by weight of amines in which q is equal to 4 or greater than 4.

8. The use as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the oil-soluble polyoxyalkylene compounds have at least 3 aliphatic hydrocarbon radicals.

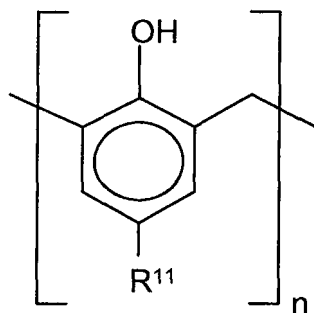
9. The use as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the oil-soluble polyoxyalkylene compounds are derived from polyols having 3 or more OH groups.

10. The use as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein the oil-soluble polyoxyalkylene compounds are esters, ethers and/or ether/esters in which less than 50 mol% of the fatty acids used for the esterification have double bonds.

11. The use as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein the cold flow improver comprises copolymers of ethylene and from 8 to 21 mol% of olefinically unsaturated compounds, the olefinically unsaturated compounds being selected from one or more vinyl esters, acrylic esters, methacrylic esters, alkyl vinyl ethers and/or alkenes, each of which may be substituted by hydroxyl groups.

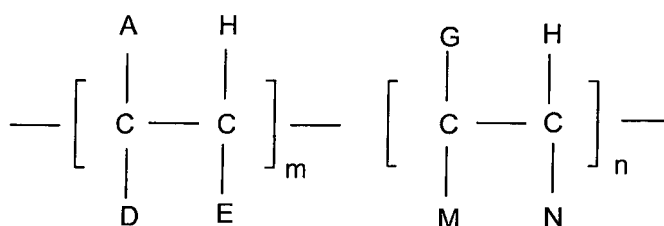
12. The use as claimed in one or more of claims 1 to 11, wherein the cold flow improver comprises oil-soluble polar nitrogen compounds which are reaction products of amines of the formula $NR^6R^7R^8$ where R^6 , R^7 and R^8 may be the same or different, and at least one of these groups is C_8-C_{36} -alkyl, C_6-C_{36} -cycloalkyl, C_8-C_{36} -alkenyl, in particular $C_{12}-C_{24}$ -alkyl, $C_{12}-C_{24}$ -alkenyl or cyclohexyl, and the remaining groups are either hydrogen, C_1-C_{36} -alkyl, C_2-C_{36} -alkenyl, cyclohexyl, or a group of the formulae $-(A-O)_x-E$ or $-(CH_2)_n-NYZ$, where A is an ethyl or propyl group, x is from 1 to 50, E = H, C_1-C_{30} -alkyl, C_5-C_{12} -cycloalkyl or C_6-C_{30} -aryl, and n = 2, 3 or 4, and Y and Z are each independently H, C_1-C_{30} -alkyl or $-(A-O)_x$, with compounds which contain an acyl group.

13. The use as claimed in one or more of claims 1 to 12, wherein the cold flow improver comprises alkylphenol-formaldehyde resins which are oligo- or polymers having a repeat structural unit of the formula



where R^{11} is C_1 - C_{200} -alkyl or -alkenyl, $O-R^{10}$ or $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} is C_1 - C_{200} -alkyl or -alkenyl, and n is from 2 to 100.

14. The use as claimed in one or more of claims 1 to 13, wherein the cold flow improver comprises comb polymers of the formula



where

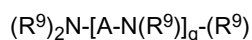
A is R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' ;
D is H, CH_3 , A or R'' ;
E is H, A;
G is H, R'' , $R''-COOR'$, an aryl radical or a heterocyclic radical;
M is H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;
N is H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, an aryl radical;
 R' is a hydrocarbon chain having from 8 to 50 carbon atoms;
 R'' is a hydrocarbon chain having from 1 to 10 carbon atoms;
 m is from 0.4 to 1.0; and
 n is from 0 to 0.6.

15. The use as claimed in one or more of claims 1 to 14, wherein the cold flow improver comprises homo- and copolymers of olefins which have from 2 to 30 carbon atoms and molecular weights of up to 120 000 g/mol.

16. The use as claimed in one or more of claims 1 to 15 in middle distillates having a sulfur content of less than 100 ppm and a distillation boiling range between 20 and 90% by volume of less than 120°C.

17. A composition comprising

a) at least one ashless nitrogen-containing detergent additive which is an oil-soluble amphiphilic compound which comprises at least one alkyl or alkenyl radical which is bonded to a polar group, the alkyl or alkenyl radical comprising from 20 to 500 carbon atoms and the polar group comprising 2 or more nitrogen atoms, and
wherein the polar group of the detergent additives is derived from polyamines of the formula



where each R^9 is independently hydrogen, an alkyl or hydroxyalkyl radical having up to 24 carbon atoms, a polyoxyalkylene radical $-(A-O)_r-$ or polyiminoalkylene radical $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, but at least R^9 is hydrogen, q is an integer from 1 to 19, A is an alkylene radical having from 1 to 6 carbon atoms, r and s are each independently

an integer from 1 to 50,
and

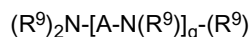
b) at least one oil-soluble polyoxyalkylene compound which is an oil-soluble ester, ether or ether/ester of alkoxylated polyols having at least three repeat alkoxy units derived from alkylene oxides having from 2 to 5 carbon atoms per OH group of the polyol which bears at least two aliphatic hydrocarbon radicals having from 12 to 30 carbon atoms, comprising from 0.01 to 10 parts by weight of at least one oil-soluble polyoxyalkylene compound per part by weight of the ashless nitrogen-containing detergent additive.

18. The composition as claimed in claim 17, comprising from 5 to 90% by weight of constituents a) and b), and from 10 to 95% by weight of solvents.

19. The composition as claimed in one or more of claims 17 to 18, in which the alkyl or alkenyl radical of the detergent additive is derived from oligomers of lower olefins having from 3 to 6 carbon atoms.

20. The composition as claimed in one or more of claims 17 to 19, in which the detergent additive derives from an alkenylsuccinic anhydride which has a degree of maleation, based on the proportions of the poly(olefins) reacted with unsaturated carboxylic acids, of, on average, more than one dicarboxylic acid unit per alkyl radical.

21. The composition as claimed in one or more of claims 17 to 20, in which the polar group of the detergent additives is derived from polyamines of the formula



where R^9 is hydrogen, q is an integer from 3 to 19, A is an alkylene radical having from 1 to 6 carbon atoms, r and s are each independently an integer from 1 to 50.

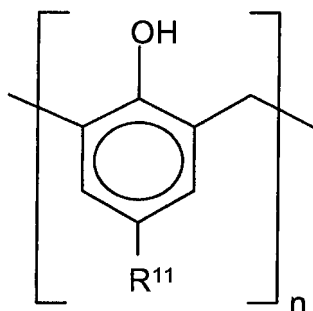
22. The composition as claimed in one or more of claims 17 to 21, in which the polyamine from which the detergent additive derives contains structural elements derived from piperazine.

23. A middle distillate having a sulfur content of less than 100 ppm and a distillation boiling range between 20 and 90% by volume of less than 120°C, comprising from 10 to 10 000 ppm of a composition as claimed in one or more of claims 20 to 28, and at least one mineral oil cold flow improver, selected from

III) copolymers of ethylene and from 8 to 21 mol% of olefinically unsaturated compounds, the olefinically unsaturated compounds being selected from one or more vinyl esters, acrylic esters, methacrylic esters, alkyl vinyl ethers and/or alkenes, each of which may be substituted by hydroxyl groups;

IV) oil-soluble polar nitrogen compounds which are reaction products of amines of the formula $NR^6R^7R^8$ where R^6 , R^7 and R^8 may be the same or different, and at least one of these groups is C_8 - C_{36} -alkyl, C_6 - C_{36} -cycloalkyl, C_8 - C_{36} -alkenyl, in particular C_{12} - C_{24} -alkyl, C_{12} - C_{24} -alkenyl or cyclohexyl, and the remaining groups are either hydrogen, C_1 - C_{36} -alkyl, C_2 - C_{36} -alkenyl, cyclohexyl, or a group of the formulae $-(A-O)_x-E$ or $-(CH_2)_n-NYZ$, where A is an ethyl or propyl group, x is from 1 to 50, E = H, C_1 - C_{30} -alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl or C_6 - C_{30} -aryl, and n = 2, 3 or 4, and Y and Z are each independently H, C_1 - C_{30} -alkyl or $-(A-O)_x$, with compounds which contain an acyl group;

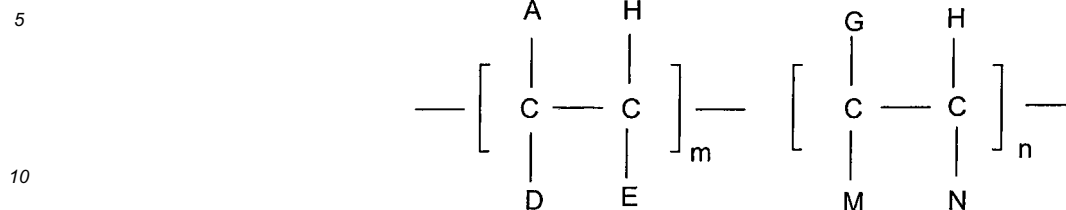
V) alkylphenol-formaldehyde resins which are oligo- or polymers having a repeat structural unit of the formula



where R^{11} is C_1 - C_{200} -alkyl or -alkenyl, $O-R^{10}$ or $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} is C_1 - C_{200} -alkyl or -alkenyl, and n is from 2

to 100;

VI) comb polymers of the formula



where

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

D is H, CH₃, A or R";

E is H, A;

G is H, R", R"-COOR', an aryl radical or a heterocyclic radical;

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

N is H, R", COOR", OCOR, an aryl radical;

R' is a hydrocarbon chain having from 8 to 50 carbon atoms;

R" is a hydrocarbon chain having from 1 to 10 carbon atoms;

m is from 0.4 to 1.0; and

n is from 0 to 0.6;

VII) homo- and copolymers of olefins which have from 2 to 30 carbon atoms and molecular weights of up to 120 000 g/mol.

24. The middle distillate as claimed in claim 23, comprising more than 10 ppm of at least one ashless nitrogen-containing detergent additive and, based on one part by weight of the ashless nitrogen-containing detergent additive, from 0.01 to 10 parts by weight of at least one oil-soluble polyoxyalkylene compound.
25. The middle distillate as claimed in claim 23, in which the mineral oil cold flow improver is a mixture of from 0.1 to 10 parts by weight of III) per part by weight of IV).
26. The middle distillate as claimed in one or more of claims 23 to 25, in which the weight ratio between the total content of ashless nitrogen-containing detergent additive and oil-soluble polyoxyalkylene compound on the one hand and the total content of mineral oil cold flow improvers on the other hand is between 10:1 and 1:10.

Revendications

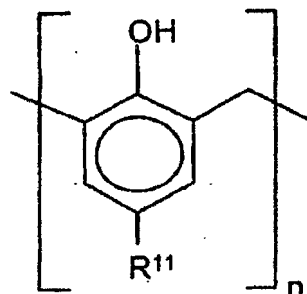
1. Utilisation d'au moins un composé de polyoxyalkylène soluble dans les huiles ce composé de polyoxyalkylène étant un ester, un éther ou un éther/ester de polyols alcoylés soluble dans les huiles contenant au moins trois unités alcoxy répétitives, dérivant d'oxydes d'alkylène de 2 à 5 atomes C, par groupe OH du polyol, qui porte au moins deux radicaux hydrocarbonés aliphatiques de 12 à 30 atomes C, pour améliorer la réactivité au regard de l'abaissement du point d'écoulement et du CFPP et pour améliorer la dispersion des paraffines dans des distillats moyens contenant au moins un additif détergent azoté sans cendres d'agents d'amélioration de l'écoulement à froid des huiles minérales, choisis parmi

III) les copolymères d'éthylène et de 8 à 21 % en moles de composés oléfiniquement insaturés, les composés oléfiniquement insaturés étant choisis parmi un ou plusieurs esters vinyliques, esters acryliques, esters méthacryliques, éthers d'alkyle et de vinyle et/ou alcènes, qui peuvent être substitués avec des groupes hydroxyle ;

IV) les composés azotés polaires solubles dans les huiles, qui sont des produits de réaction d'amines de formule NR⁶R⁷R⁸, R⁶, R⁷ et R⁸ pouvant être identiques ou différents, et au moins un de ces groupes représentant alkyle en C₈-C₃₆, cycloalkyle en C₆-C₃₆, alcényle en C₈-C₃₆, notamment alkyle en C₁₂-C₂₄, alcényle en C₁₂-C₂₄ ou cyclohexyle, et les autres groupes représentant hydrogène, alkyle en C₁-C₃₆, alcényle en C₂-C₃₆, cyclohexyle

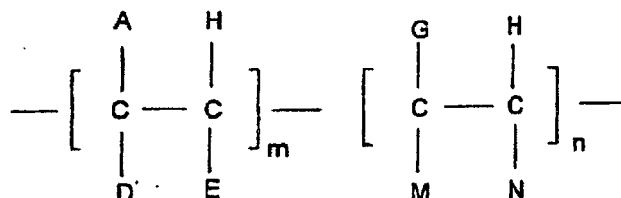
ou un groupe de formule $-(A-O)_x-E$ ou $-(CH_2)_n-NYZ$, A représentant un groupe éthyle ou propyle, x un nombre de 1 à 50, E = H, alkyle en C_1-C_{30} , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou aryle en C_6-C_{30} , et n = 2, 3 ou 4, et Y et Z représentant indépendamment l'un de l'autre H, alkyle en C_1-C_{30} ou $-(A-O)_x$, avec des composés contenant un groupe acyle ;

V) les résines d'alkylphénol-formaldéhyde, qui sont des oligo- ou polymères contenant une unité structurale répétitive de formule



dans laquelle R^{11} représente alkyle ou alcényle en C_1-C_{200} , $O-R^{10}$ ou $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} représente alkyle ou alcényle en C_1-C_{200} , et n représente un nombre de 2 à 100 ;

VI) les polymères en peigne de formule



dans laquelle

A signifie R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' ;

D signifie H, CH_3 , A ou R'' ;

E signifie H, A ;

G signifie H, R'' , $R''-COOR'$, un radical aryle ou un radical hétérocyclique ;

M signifie H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;

N signifie H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, un radical aryle ;

R' signifie une chaîne hydrocarbonée de 8 à 50 atomes de carbone ;

R'' signifie une chaîne hydrocarbonée de 1 à 10 atomes de carbone ;

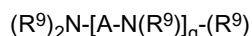
m signifie un nombre compris entre 0,4 et 1,0 ; et

n signifie un nombre compris entre 0 et 0,6 ;

VII) les homo- et copolymères d'oléfines contenant 2 à 30 atomes C, qui présentent des poids moléculaires de jusqu'à 120 000 g/mol,

l'additif détergent étant un composé amphiphile soluble dans les huiles qui comprend au moins un radical alkyle ou alcényle qui est relié à un groupe polaire, le radical

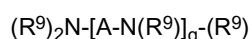
alkyle ou alcényle comprenant 20 à 500 atomes C et le groupe polaire comprenant 2 atomes d'azote ou plus, et le groupe polaire des additifs détergents dérivant de polyamines de formule



dans laquelle les R^9 représentent chacun indépendamment les uns des autres l'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant jusqu'à 24 atomes C, un radical polyoxyalkylène $-(A-O)_r-$ ou un radical polyiminoalkylène $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, au moins un R^9 représentant toutefois l'hydrogène, q représente un nombre entier de 1 à 19, A représente un radical alkylène de 1 à 6 atomes C, r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 1 à 50, et

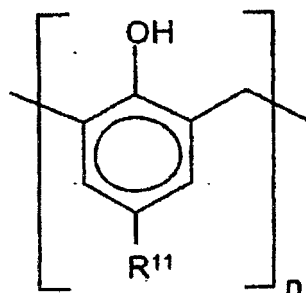
les distillats moyens contenant plus de 10 ppm d'au moins un additif détergent azoté sans cendres, et par rapport à une partie en poids de l'additif détergent azoté sans cendres, 0,01 à 10 parties en poids d'au moins un composé de polyoxyalkylène soluble dans les huiles étant utilisées.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le radical alkyle ou alcényle de l'additif détergent dérive d'oligomères d'oléfines inférieures contenant 3 à 6 atomes C.
3. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 2, dans laquelle l'additif détergent dérive d'un anhydride d'acide alcénylsuccinique qui présente un degré de maléinisation, par rapport aux fractions de poly(oléfines) mises en réaction avec des acides carboxyliques insaturés, en moyenne de plus de 1 unité acide dicarboxylique par radical alkyle.
4. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans laquelle le groupe polaire des additifs détergents dérive de polyamines de formule



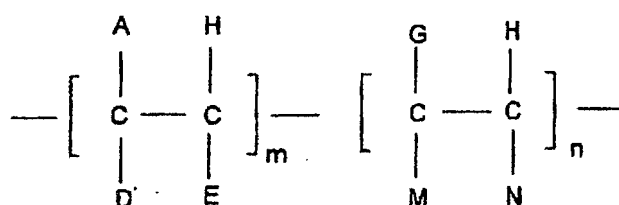
dans laquelle R^9 représente l'hydrogène, q représente un nombre entier de 3 à 19, A représente un radical alkylène de 1 à 6 atomes C, et r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 1 à 50.

5. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans laquelle la polyamine de laquelle l'additif détergent dérive contient des éléments structuraux dérivés de pipérazine.
6. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans laquelle la polyamine de laquelle l'additif détergent dérive contient au moins un groupe amino primaire.
7. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle la polyamine de laquelle l'additif détergent dérive contient plus de 10 % en poids d'amines dans lesquelles q est égal 4 ou supérieur à 4.
8. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans laquelle les composés de polyoxyalkylène solubles dans les huiles comprennent au moins 3 radicaux hydrocarbonés aliphatiques.
9. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, dans laquelle les composés de polyoxyalkylène solubles dans les huiles dérivent de polyols contenant 3 groupes OH ou plus.
10. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, dans laquelle les composés de polyoxyalkylène solubles dans les huiles sont des esters, des éthers et/ou des éthers/esters dans lesquels moins de 50 % en moles des acides gras utilisés pour l'estérification comprennent des doubles liaisons.
11. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle l'agent d'amélioration de l'écoulement à froid comprend des copolymères d'éthylène et de 8 à 21 % en moles de composés oléfiniquement insaturés, les composés oléfiniquement insaturés étant choisis parmi un ou plusieurs esters vinyliques, esters acryliques, esters méthacryliques, éthers d'alkyle et de vinyle et/ou alcènes, qui peuvent être substitués avec des groupes hydroxyle.
12. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, dans laquelle l'agent d'amélioration de l'écoulement à froid comprend des composés azotés polaires solubles dans les huiles, qui sont des produits de réaction d'amines de formule $NR^6R^7R^8$, R^6 , R^7 et R^8 pouvant être identiques ou différents, et au moins un de ces groupes représentant alkyle en C_8-C_{36} , cycloalkyle en C_6-C_{36} , alcényle en C_8-C_{36} , notamment alkyle en $C_{12}-C_{24}$, alcényle en $C_{12}-C_{24}$ ou cyclohexyle, et les autres groupes représentant hydrogène, alkyle en C_1-C_{36} , alcényle en C_2-C_{36} , cyclohexyle ou un groupe de formule $-(A-O)_x-E$ ou $-(CH_2)_n-NYZ$, A représentant un groupe éthyle ou propyle, x un nombre de 1 à 50, E = H, alkyle en C_1-C_{30} , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou aryle en C_6-C_{30} , et n = 2, 3 ou 4, et Y et Z représentant indépendamment l'un de l'autre H, alkyle en C_1-C_{30} ou $-(A-O)_x$, avec des composés contenant un groupe acyle.
13. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, dans laquelle l'agent d'amélioration de l'écoulement à froid comprend des résines d'alkylphénol-formaldéhyde qui sont des oligo- ou polymères contenant une unité structurale répétitive de formule



dans laquelle R^{11} représente alkyle ou alcényle en C_1-C_{200} , $O-R^{10}$ ou $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} représente alkyle ou alcényle en C_1-C_{200} , et n représente un nombre de 2 à 100.

14. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, dans laquelle l'agent d'amélioration de l'écoulement à froid comprend des polymères en peigne de formule



dans laquelle

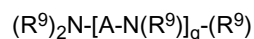
A signifie R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' ;
 D signifie H, CH_3 , A ou R'' ;
 E signifie H, A ;
 G signifie H, R'' , $R''-COOR'$, un radical aryle ou un radical hétérocyclique ;
 M signifie H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;
 N signifie H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, un radical aryle ;
 R' signifie une chaîne hydrocarbonée de 8 à 50 atomes de carbone ;
 R'' signifie une chaîne hydrocarbonée de 1 à 10 atomes de carbone ;
 m signifie un nombre compris entre 0,4 et 1,0 ; et
 n signifie un nombre compris entre 0 et 0,6.

15. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 14, dans laquelle l'agent d'amélioration de l'écoulement à froid comprend des homo- et copolymères d'oléfines contenant 2 à 30 atomes C, qui présentent des poids moléculaires de jusqu'à 120 000 g/mol.

16. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 15, qui a lieu dans des distillats moyens ayant une teneur en soufre de moins de 100 ppm et une plage d'ébullition par distillation d'entre 20 et 90 % en volume de moins de 120 °C.

17. Compositions, contenant

a) au moins un additif détergent azoté sans cendres, qui est un composé amphiphile soluble dans les huiles qui comprend au moins un radical alkyle ou alcényle qui est relié à un groupe polaire, le radical alkyle ou alcényle comprenant 20 à 500 atomes C et le groupe polaire comprenant 2 atomes d'azote ou plus, et le groupe polaire des additifs détergents dérivant de polyamines de formule



dans laquelle les R^9 représentent chacun indépendamment les uns des autres l'hydrogène, un radical alkyle

ou hydroxyalkyle contenant jusqu'à 24 atomes C, un radical polyoxyalkylène $-(A-O)_r-$ ou un radical polyiminoalkylène $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, au moins un R^9 représentant toutefois l'hydrogène, q représente un nombre entier de 1 à 19, A représente un radical alkylène de 1 à 6 atomes C, r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 1 à 50,

et

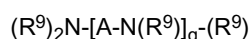
b) au moins un composé de polyoxyalkylène soluble dans les huiles, qui est un ester, un éther ou un éther/ester de polyols alcoylés soluble dans les huiles contenant au moins trois unités alcoxy répétitives, dérivant d'oxydes d'alkylène de 2 à 5 atomes C, par groupe OH du polyol, qui porte au moins deux radicaux hydrocarbonés aliphatiques de 12 à 30 atomes C, contenant 0,01 à 10 parties en poids d'au moins un composé de polyoxyalkylène soluble dans les huiles par partie en poids de l'additif détergent azoté sans cendres.

18. Compositions selon la revendication 17, contenant 5 à 90 % en poids des constituants a) et b), ainsi que 10 à 95 % en poids de solvant.

19. Compositions selon une ou plusieurs des revendications 17 à 18, dans lesquelles le radical alkyle ou alcényle de l'additif détergent dérive d'oligomères d'oléfines inférieures contenant 3 à 6 atomes C.

20. Compositions selon une ou plusieurs des revendications 17 à 19, dans lesquelles l'additif détergent dérive d'un anhydride d'acide alcénylsuccinique qui présente un degré de maléinisation, par rapport aux fractions de poly(oléfines) mises en réaction avec des acides carboxyliques insaturés, en moyenne de plus de 1 unité acide dicarboxylique par radical alkyle.

21. Compositions selon une ou plusieurs des revendications 17 à 20, dans lesquelles le groupe polaire des additifs détergents dérive de polyamines de formule



dans laquelle R^9 représente l'hydrogène, q représente un nombre entier de 3 à 19, A représente un radical alkylène de 1 à 6 atomes C, r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 1 à 50.

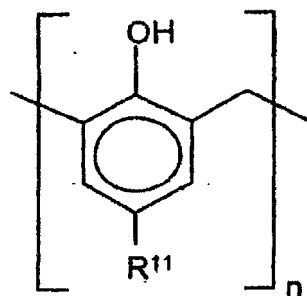
22. Compositions selon une ou plusieurs des revendications 17 à 21, dans lesquelles la polyamine de laquelle l'additif détergent dérive contient des éléments structuraux dérivés de pipérazine.

23. Distillats moyens ayant une teneur en soufre de moins de 100 ppm et une plage d'ébullition par distillation d'entre 20 et 90 % en volume de moins de 120 °C, contenant 10 à 10 000 ppm d'une composition selon une ou plusieurs des revendications 20 à 28, ainsi qu'au moins un agent d'amélioration de l'écoulement à froid des huiles minérales, choisi parmi

III) les copolymères d'éthylène et de 8 à 21 % en moles de composés oléfiniquement insaturés, les composés oléfiniquement insaturés étant choisis parmi un ou plusieurs esters vinyliques, esters acryliques, esters méthacryliques, éthers d'alkyle et de vinyle et/ou alcènes, qui peuvent être substitués avec des groupes hydroxyle ;

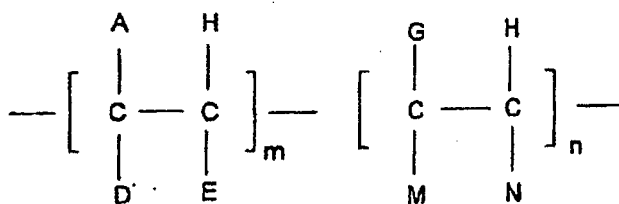
IV) les composés azotés polaires solubles dans les huiles, qui sont des produits de réaction d'amines de formule $NR^6R^7R^8$, R^6 , R^7 et R^8 pouvant être identiques ou différents, et au moins un de ces groupes représentant alkyle en C_8-C_{36} , cycloalkyle en C_6-C_{36} , alcényle en C_8-C_{36} , notamment alkyle en $C_{12}-C_{24}$, alcényle en $C_{12}-C_{24}$ ou cyclohexyle, et les autres groupes représentant hydrogène, alkyle en C_1-C_{36} , alcényle en C_2-C_{36} , cyclohexyle ou un groupe de formule $-(A-O)_x-E$ ou $-(CH_2)_n-NYZ$, A représentant un groupe éthyle ou propyle, x un nombre de 1 à 50, E = H, alkyle en C_1-C_{30} , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou aryle en C_6-C_{30} , et n = 2, 3 ou 4, et Y et Z représentant indépendamment l'un de l'autre H, alkyle en C_1-C_{30} ou $-(A-O)_x$, avec des composés contenant un groupe acyle ;

V) les résines d'alkylphénol-formaldéhyde, qui sont des oligo- ou polymères contenant une unité structurale répétitive de formule



dans laquelle R^{11} représente alkyle ou alcényle en C_1-C_{200} , $O-R^{10}$ ou $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} représente alkyle ou alcényle en C_1-C_{200} , et n représente un nombre de 2 à 100 ;

VI) les polymères en peigne de formule



dans laquelle

A signifie R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' ;

D signifie H, CH_3 , A ou R'' ;

E signifie H, A ;

G signifie H, R'' , $R''-COOR'$, un radical aryle ou un radical hétérocyclique ;

M signifie H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;

N signifie H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, un radical aryle ;

R' signifie une chaîne hydrocarbonée de 8 à 50 atomes de carbone ;

R'' signifie une chaîne hydrocarbonée de 1 à 10 atomes de carbone ;

m signifie un nombre compris entre 0,4 et 1,0 ; et

n signifie un nombre compris entre 0 et 0,6 ;

VII) les homo- et copolymères d'oléfines contenant 2 à 30 atomes C, qui présentent des poids moléculaires de jusqu'à 120 000 g/mol.

24. Distillats moyens selon la revendication 23, contenant plus de 10 ppm d'au moins un additif détergent azoté sans cendres et, par rapport à une partie en poids de l'additif détergent azoté sans cendres, 0,01 à 10 parties en poids d'au moins un composé de polyoxyalkylène soluble dans les huiles.

25. Distillats moyens selon la revendication 23, dans lesquels l'agent d'amélioration de l'écoulement à froid d'huiles minérales est un mélange de 0,1 à 10 parties en poids de III) par partie en poids de IV).

26. Distillats moyens selon une ou plusieurs des revendications 23 à 25, dans lesquels le rapport en poids entre la teneur totale en additif détergent azoté sans cendres et en composé de polyoxyalkylène soluble dans les huiles d'une part et la teneur totale en agents d'amélioration de l'écoulement à froid d'huiles minérales d'autre part est compris entre 10:1 et 1:10.

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

- WO 03042336 A [0005]
- WO 03042337 A [0006]
- WO 03042338 A [0007]
- EP 0973848 A [0008]
- US 5522906 A [0009]
- WO 03078553 A [0010]
- WO 9623855 A [0011]
- US 4211534 A [0068]
- EP 0398101 A [0068] [0095]
- EP 0154177 A [0068]
- EP 0777712 A [0068]
- EP 0413279 A [0068]
- EP 0606055 A [0068]