

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2008 (24.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/155089 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10L 1/14 (2006.01) *C10L 10/14* (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)

(74) Anwälte: **MIKULECKY, Klaus** usw.; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004851

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2008 (17.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 028 305.0 20. Juni 2007 (20.06.2007) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH];
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KRULL, Matthias**
[DE/DE]; Am Rheinhessenblick 27, 55296 Harxheim
(DE). **JANSSEN, Robert** [NL/DE]; Am Carlusbaum 8,
65812 Bad Soden (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: DETERGENT ADDITIVE-CONTAINING MINERAL OILS HAVING IMPROVED COLD FLOW PROPERTIES

(54) Bezeichnung: DETERGENZADDITIVE ENTHALTENDE MINERALÖLE MIT VERBESSERTER KÄLTEFLIESSFAHIG-
KEIT

(57) Abstract: The invention relates to the use of at least one oil-soluble compound B) which acts as a nucleating agent for paraffin crystallization and which is selected from comb polymers that carry alkyl side chains having on average a length of at least 18 C atoms per mole for improving the response of cold flow improvers for mineral oils C), which are different from B), in middle distillates that contain at least one ashless, nitrogenous detergent additive A), which is an oil-soluble, amphiphilic compound that comprises at least one alkyl or alkenyl group bound to a polar group, said alkyl or alkenyl group having 10 to 500 C atoms and the polar group having 2 or more nitrogen atoms.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung mindestens einer öllöslichen, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 18 C-Atomen im molaren Mittel tragen, zur Verbesserung des Ansprechverhaltens von Mineralölkaltfließverbesserern C), welche von B) verschieden sind, in Mitteldestillaten, die mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A) enthalten, 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst.

WO 2008/155089 A1

Beschreibung

Detergenzadditive enthaltende Mineralöle mit verbesserter Kältefließfähigkeit

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Nukleierungsmitteln zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit von Detergenzadditive enthaltenden Mineralöldestillaten, sowie die additivierten Mineralöldestillate.

- 10 Immer schärfer werdende Umweltschutzgesetze erfordern eine immer anspruchsvoller werdende Motorenteknologie 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
- 15 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.

- 20 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
- 25 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 zunehmende hydrierende Entschwefelung von Brennstoffölen
- 30 verschärft, die zu einem erhöhten Anteil an kältekritischen Paraffinen im Brennstofföl führt.

Zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften werden Mitteldestillaten oftmals chemische Additive, so genannte Kaltfließverbesserer bzw. Fließverbesserer zugesetzt, die Kristallstruktur und Agglomerationsneigung der ausfallenden Paraffine modifizieren, so dass sich die so additivierten Öle noch bei

- 5 Temperaturen pumpen bzw. verwenden lassen, die oft mehr als 20 °C tiefer liegen als bei nicht additivierten Ölen. Als Kaltfließverbesserer werden üblicherweise öllösliche Copolymere aus Ethylen und ungesättigten Estern, öllösliche polare Stickstoffverbindungen und/oder Kammpolymere verwendet. Darüber hinaus sind aber auch weitere Zusätze vorgeschlagen worden.

10

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

15 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 Siedeende

20 und gleichzeitig niedrigem Aromatengehalt ist es häufig schwer oder sogar unmöglich, in Gegenwart moderner Detergenzadditive mittels herkömmlicher Fließverbesserer ein befriedigendes Kaltfließverhalten einzustellen. So wird oftmals durch Zugabe von Detergenzadditiven ein antagonistischer Effekt auf die Wirksamkeit der zugesetzten Kaltfließverbesserer beobachtet. Dabei wird die

25 durch Paraffindispersoren eingestellte Paraffindispersierung des Mitteldestillats beeinträchtigt, ohne durch erhöhte Dosierung an Paraffindispersor wieder hergestellt werden zu können. Oftmals wird so auch die als CFPP gemessene Filtrierbarkeit mit Kaltfließverbesserern additiverter Öle in der Kälte deutlich reduziert und lässt sich nur durch stark erhöhte Dosierung des Fließverbesserers

30 ausgleichen.

Besonders problematisch sind dabei insbesondere solche Detergenzadditive, die sich von höheren Polyaminen ableiten sowie solche, die zum Beispiel bedingt

durch mehrfache Alkylierung und/oder Acylierung dieser Polyamine sehr hohe Molekulargewichte aufweisen. Ebenfalls besonders problematisch sind solche Detergenzadditive, deren hydrophober Rest sich von sterisch stark gehinderten Olefinen und/oder von höhermolekularen und/oder mehrfach funktionalisierten Poly(olefinen) ableitet.

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.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte öllösliche, als Nucleatoren für die Paraffinkristallisation wirkende Verbindungen der Beeinträchtigung der Wirksamkeit üblicher Kaltfließverbesserer durch stickstoffhaltige Detergenzadditive entgegenwirken bzw. diese Beeinträchtigung aufheben.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung mindestens einer öllöslichen, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Verbindung B), ausgewählt aus

Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 20 C-Atomen tragen, zur Verbesserung des Ansprechverhaltens von Mineralölkaltfließverbesserern C), welche von B) verschieden sind, in Mitteldestillaten, die mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A) enthalten, 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung des Ansprechverhaltens von Mineralölkaltfließverbesserern C) in Mitteldestillaten, die aschefreie stickstoffhaltige Detergenzadditive A) enthalten,

und worin die aschefreien stickstoffhaltigen Detergenzadditive A) öllösliche, amphiphile Verbindungen sind, die mindestens einen Alkyl- oder Alkenylrest umfassen, der an eine polare Gruppe gebunden ist, wobei der Alkyl- oder Alkenylrest 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst,

indem man dem Öl mindestens eine von C) verschiedene, öllösliche, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkende Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 20 C-Atomen tragen, zusetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Additive, enthaltend

a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A), 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst,

20

und

b) mindestens eine öllösliche, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkende Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 20 C-Atomen tragen

25

sowie gegebenenfalls

c) einen von B) verschiedenen Mineralölkaltfließverbesserer C).

30

Die Kombination aus A) und B) wird im Folgenden auch als „erfindungsgemäßes Additiv“ bezeichnet.

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

- 5 a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A), 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst,
- 10 b) mindestens eine öllösliche, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkende Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 20 C-Atomen tragen, sowie
- 15 c) mindestens einen von B) verschiedenen Mineralölkaltfließverbesserer C).

Unter der Verbesserung des Ansprechverhaltens von Kaltfließverbesserern C) wird erfindungsgemäß verstanden, dass mindestens eine durch

20 Kaltfließverbesserer C) eingestellte bzw. einstellbare und durch die Zugabe eines Detergenzadditivs A) beeinträchtigte Kälteeigenschaft von Mitteldestillaten durch Zugabe einer als Nukleierungsmittel für die Paraffinkristallisation wirkenden Verbindung B) verbessert wird. Speziell wird durch die Zugabe des Nukleierungsmittels B) die ohne Gegenwart des Detergenzadditivs A) durch den

25 Kaltfließverbesserer C) eingestellte oder einstellbare Kälteeigenschaft erzielt. Unter Kälteeigenschaften werden dabei einzeln oder in Kombination der Erstarrungspunkt (Pour Point), die Kaltfiltrierbarkeit (Cold Filter Plugging Point), die Kaltfließfähigkeit (Low Temperature Flow) sowie die Paraffindispersierung von Mitteldestillaten verstanden.

30

Besonders beeinträchtigt ist das Ansprechverhalten von Fließverbesserern in Mitteldestillaten, die mehr als 10 ppm eines stickstoffhaltigen Detergenzadditivs

A), insbesondere mehr als 20 ppm und speziell mehr als 40 ppm wie beispielsweise 50 bis 2.000 ppm stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A) enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive bezogen auf einen

- 5 Gewichtsteil des stickstoffhaltigen Detergenzadditivs A) 0,01 bis 10 Gewichtsteile, und insbesondere 0,05 bis 5 Gewichtsteile wie beispielsweise 0,1 bis 3 Gewichtsteile der öllöslichen, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Verbindung B).

- 10 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.

15

Unter Nucleatoren werden Verbindungen verstanden, die bei der Abkühlung eines paraffinhaltigen Öls die Kristallisation von Paraffinen initiieren. Sie verschieben damit den Beginn der Paraffinkristallisation des mit ihnen additvierten Öls, der beispielsweise durch Messung des Cloud Points oder der Wax Appearance

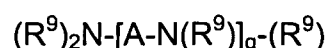
- 20 Temperatur (WAT) bestimmt werden kann, zu höheren Temperaturen. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die oberhalb des Cloud Points im Öl löslich sind und knapp oberhalb der Temperatur der Paraffinsättigung auszukristallisieren beginnen um sodann als Impfkern für die Kristallisation der Paraffine zu dienen. Somit verhindern sie eine Übersättigung des Öls mit Paraffinen und führen zu
- 25 einer Kristallisation nahe der Sättigungskonzentration. Dies führt zur Bildung einer Vielzahl von gleich kleinen Paraffinkristallen. In Gegenwart eines Nucleators beginnt die Paraffinkristallisation also bei höherer Temperatur als im nicht additvierten Öl. Dies ist zum Beispiel durch Messung der WAT mittels
- 30 Differentialthermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry, DSC) bei einer langsamen Abkühlung des Öls mit beispielsweise -2 K/min bestimmbar.

Bevorzugt werden Mitteldestillaten 10 bis 10.000 ppm und insbesondere 50 bis 3.000 ppm der stickstoffhaltigen Detergenzadditive A) zugesetzt.

Vorzugsweise verleiht der Alkyl- oder Alkenylrest den Detergenzadditiven die Öllöslichkeit.

- 5 Besonders problematisch sind solche Detergenzadditive, deren Alkylrest 15 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
 10 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-Methyl-2-buten, 2,3-Dimethyl-2-buten und deren Mischungen. Insbesondere bevorzugt sind Olefinmischungen, die zu mehr als
 15 70 mol-%, speziell mehr als 80 mol-% wie beispielsweise mehr als 90 mol-% oder mehr als 95 mol-% 2-Methyl-2-buten, 2,3-Dimethyl-2-buten und/oder Isobuten enthalten. Besonders geeignet zur Herstellung derartiger Detergenzadditive sind hoch reaktive niedermolekulare Polyolefine mit einem Anteil endständiger Doppelbindungen von mindestens 75 %, speziell mindestens 85 % und
 20 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
 25 Olefine sind beispielsweise durch Polymerisation mittels Lewis-Säuren wie BF_3 und AlCl_3 , mittels Ziegler-Katalysatoren und insbesondere mittels Metallocen-Katalysatoren zugänglich.

- Der polare Anteil der für das Ansprechverhalten bekannter Kälteadditive
 30 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 Polyoxyalkylenrest $-(A-O)_r$ oder Polyiminoalkylenrest $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ 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,

- 10 Dimethylaminopropylamin, Diethylentriamin (DETA), Dipropylentriamin, Triethyltetramin (TETA), Tripropyltetramin, Tetraethylenpentamin (TEPA), Tetrapropylpentamin, Pentaethylenhexamin (PEHA) Pentapropylhexamin und schwere Polyamine. Unter schweren Polyaminen werden allgemein Mischungen von Polyalkylenpolyaminen verstanden, die neben geringen Mengen TEPA und
- 15 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.

- 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 $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ tragen, wobei A, R^9 und s die oben gegebenen Bedeutungen haben.

25

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.

- 30 Auch Detergenzadditive, deren polarer Anteil sich von mit Hydroxylgruppen tragenden Polyaminen, von mit Heterozyklen substituierten Polyaminen sowie von aromatischen Polyaminen ableitet 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
- 5 Isomere des Phenylendiamins und des Naphthalindiamins sowie Mischungen dieser Amine.

- Besonders kritisch für die Kälteadditivierung von Mitteldestillaten sind Detergenzadditive auf Basis schwerer Polyamine, in denen in vorstehender
- 10 Formel R⁹ für Wasserstoff steht und q Werte von mindestens 3, insbesondere mindestens 4 wie beispielsweise 5, 6 oder 7 annimmt. Bei Gemischen verschiedener Polyamine hat sich ein Anteil von mehr als 10 Gew.-%, insbesondere von mehr als 20 Gew.-% und speziell von mehr als 50 Gew.-% an
- 15 Aminen mit q-Werten von 4 oder höher und speziell mit q-Werten von 5 oder höher und insbesondere mit q-Werten von 6 oder höher an der Gesamtmenge der eingesetzten Amine als besonders kritisch erwiesen.

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

- Bei den über C-N-Bindungen verknüpften Detergenzadditiven handelt es sich vorzugsweise um Alkylpoly(amine), die beispielsweise durch Umsetzung von
- 25 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
- 30 Detergenzadditive auf Basis höherer Polyamine mit mehr als 4 N-Atomen wie beispielsweise solche mit 5, 6 oder 7 N-Atomen.

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

- 5 Grunde liegenden Alkenylbernsteinsäureanhydride erfolgt üblicherweise durch Addition von ethylenisch ungesättigten Polyolefinen oder chlorierten Polyolefinen an ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren.

Beispielsweise können Alkenylbernsteinsäureanhydride durch Reaktion von

- 10 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
- 15 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 Vinyl-doppelbindungen $[-CH=C(CH_3)_2]$ handeln.

- 20 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
- 25 wie beispielsweise 1,1 bis 3 mol Maleinsäureanhydrid pro mol Polyolefin. Überschüssiges Maleinsäureanhydrid kann aus dem Reaktionsansatz zum Beispiel durch Destillation entfernt werden.

- Da die insbesondere durch En-Reaktion primär gebildeten Addukte wiederum eine
- 30 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
5 zunehmendem Maleinierungsgrad auch die Beeinträchtigung der Wirksamkeit von Kaltfließverbesserern.

Die Umsetzung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit Polyaminen führt zu Produkten, die ein oder mehrere Amid- und/oder Imidbindungen pro Polyamin
10 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
15 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.

20 Typische und besonders bevorzugte acylierte Stickstoffverbindungen sind durch Umsetzung von Poly(isobutylen)-, 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 Alkylenreste zwischen
25 50 und 400 C-Atome tragen, mit einer Mischung von Poly(ethylenaminen) mit etwa 3 bis 7 Stickstoffatomen und etwa 1 bis 6 Ethyleneinheiten erhältlich.

Auch öllösliche Mannich-Reaktionsprodukte auf Basis von Polyolefin-substituierten Phenolen und Polyaminen beeinträchtigen die Wirksamkeit herkömmlicher Kaltfließverbesserer. Derartige Mannich-Basen sind nach bekannten Verfahren
30 zum Beispiel durch Alkylierung von Phenol und/oder Salicylsäure mit den oben beschriebenen Polyolefinen wie beispielsweise Poly(isobutylen), 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 Equivalenten wie Formalin oder Paraformaldehyd und den oben beschriebenen Polyaminen wie beispielsweise TEPA, PEHA oder schweren Polyaminen herstellbar.

5

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 oberhalb 2.000 g/mol wie beispielsweise oberhalb 3.000 g/mol.

10 Das mittlere Molekulargewicht der oben beschriebenen Detergenzadditive kann auch über Vernetzungsreagentien erhöht und dem Verwendungszweck angepasst werden.

Geeignete Vernetzungsreagentien sind zum Beispiel Dialdehyde wie

15 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.

20

Bevorzugte, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkende Kammpolymere B) sind Polymere, die an das Polymerrückgrat gebundene Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 20 C-Atomen tragen. Besonders bevorzugt sind solche Polymere, die Seitenketten mit 22 bis 60 wie beispielsweise 24 bis

25 45 C-Atomen tragen. Der Anteil dieser Alkylseitenketten an der Gesamtmenge der Alkylseitenketten des Polymers liegt bei mindestens 10 mol-%, bevorzugt mindestens 25 mol-% und insbesondere mindestens 50 mol-% wie beispielsweise mindestens 80 mol-%. Bevorzugt sind die Seitenketten linear oder haben zumindest entsprechend lange lineare Segmente.

30

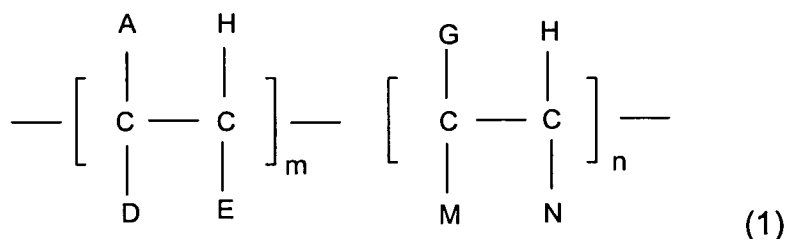
Das Polymerrückgrat kann beispielsweise aus ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Polycarbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure aufgebaut sein. Daneben kann es weitere

Monomere wie beispielsweise Olefine, Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Besonders bevorzugt sind Copolymere auf Basis von Fumarsäure und Vinylacetat sowie solche auf Basis von Maleinsäure und α -Olefinen.

- 5 Das Polymerrückgrat trägt langkettige Alkylreste mit im molaren Mittel mindestens 18, bevorzugt mindestens 20 wie beispielsweise mindestens 24 C-Atomen. Die Alkylreste können wie im Falle von α -Olefinen direkt über eine C-C-Bindung an das Rückgrat gebunden sein oder über eine Ester, Amid, Imid oder Ammoniumgruppe an das Polymerrückgrat gebunden sein. Weiterhin können die
- 10 Alkylreste über Spacer wie beispielsweise Polyoxyalkylen- oder Polyalkylenamingruppen mit jeweils 1 bis 200 und insbesondere 2 bis 50 Oxyalkyl- bzw. Alkylenamineinheiten an das Polymerrückgrat gebunden sein.

Als Nucleator für die Paraffinkristallisation geeignete Kammpolymere B) sind

- 15 beispielsweise Polymere der Formel (1)



Darin bedeuten

20

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;

25 M H, COOR'', OCOR'', OR'', COOH;

N H, R'', COOR'', OCOR, einen Arylrest;

R' eine Kohlenwasserstoffkette mit mindestens 20 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.

- Bevorzugte Kammpolymere sind beispielsweise Copolymere ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Malein- oder Fumarsäure mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Olefinen oder Vinylestern. Besonders bevorzugte Olefine sind dabei α -Olefine mit mindestens 22 und speziell 24 bis 60 C-Atomen wie beispielsweise C_{20} - α -Olefin, C_{24} - α -Olefin, C_{26} - α -Olefin und deren Mischungen wie beispielsweise C_{20-24} - α -Olefin, C_{26-28} - α -Olefin oder C_{24-28} - α -Olefin sowie technische Kettenschnitte im Bereich C_{30+} . Unter α -Olefinen werden dabei lineare Alkene mit endständiger Doppelbindung verstanden. Ein als Comonomer besonders bevorzugter Vinylester ist Vinylacetat. Üblicherweise handelt es sich bei den Copolymeren ungesättigter Carbonsäuren um im Wesentlichen alternierende Copolymere.
- Üblicherweise werden diese Copolymere ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren zu mindestens 50 %, bevorzugt zu 60 -100 % und insbesondere zu 70 -98 % wie beispielsweise zu 80 -95 % mit Alkoholen verestert. Bevorzugt werden dafür Alkohole mit mindestens 20 und bevorzugt mit mindestens 22 C-Atomen eingesetzt. Es können jedoch auch kürzerkettige Alkohole beispielsweise mit 10 bis 18 und speziell 12 bis 16 C-Atomen zur Veresterung eingesetzt werden, sofern das Polymer bereits eine ausreichende Menge an langen Seitenketten mit mindestens 20 C-Atomen trägt.
- Weitere bevorzugte Kammpolymere sind Homo- und Copolymere von Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten und Alkylvinylethern, die sich von Alkoholen mit mindestens 20 und speziell 22 bis 60 C-Atomen wie beispielsweise 24 bis 40 C-Atomen ableiten sowie Homo- und Copolymere von Alkylvinylestern, die sich von Fettsäuren mit mindestens 20 und speziell 22 bis 40 C-Atomen ableiten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden mit oben genannten langkettigen Fettalkoholen mit mindestens 20 C-Atomen veresterte Copolymere aus Dicarbonsäuren wie Malein- oder Fumarsäure und Vinylacetat als Kammpolymere eingesetzt. In Falle von Copolymeren enthalten mindestens

10 mol-%, bevorzugt mindestens 25 mol-% und insbesondere mindestens 50 mol-% wie beispielsweise mindestens 80 mol-% der Monomere Alkylketten mit mindestens 20 C-Atomen und bevorzugt 22 bis 60 wie beispielsweise 24 bis 45 C-Atomen.

5

Weitere bevorzugte Kammpolymere sind von Alkylaromaten abgeleitete Struktureinheiten enthaltende Polykondensate. Dies sind insbesondere 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 können bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Alkylphenol-Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein, sie können gesättigt oder bevorzugt ungesättigt sein

10

15

20

Mindestens 10 mol-%, bevorzugt mindestens 25 mol-% und insbesondere mindestens 50 mol-% wie beispielsweise mindestens 80 mol-% der Alkylreste der erfindungsgemäß als Nucleator B) geeigneten Alkylphenolharze besitzen dabei Alkylketten mit mindestens 20 C-Atomen und bevorzugt 22 bis 60 wie beispielsweise 24 bis 45 C-Atomen. Im molaren Mittel besitzen die Alkylreste mindestens 18, bevorzugt 20 bis 60 wie beispielsweise 24 bis 45 C-Atome. In einer bevorzugten Ausführungsform werden zur Herstellung der Alkylphenolharze Mischungen von Alkylphenolen mit unterschiedlichen Alkylresten eingesetzt. So haben sich beispielsweise Harze auf Basis von Mischungen aus C_{20/22/24}-Alkylphenolen, C_{24/26/28}-Alkylphenolen sowie von Alkylphenolen mit Kettenlängen von C₃₀ und höher besonders bewährt.

25

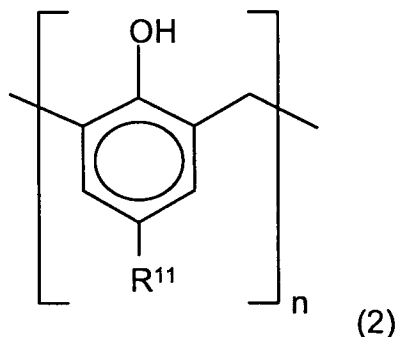
30

Geeignete Alkylphenolharze können auch Struktureinheiten weiterer Phenolanaloga wie Salicylsäure, Hydroxybenzoesäure sowie deren Derivate wie Ester, Amide und Salze enthalten oder aus ihnen bestehen. Das heißt, die

Alkylreste können dabei direkt über eine C-C-Bindung oder über eine Ester- oder Ethergruppe an das Phenol gebunden sein.

Bevorzugte Polykondensate sind durch Umsetzung von Alkylphenolen mit

- 5 Aldehyden und/oder Ketonen zugänglich. 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 Equivalente wie Paraformaldehyd und Trioxan.
- 10 Besonders bevorzugt ist Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd und insbesondere Formalin. Die Polykondensation kann auch in Gegenwart von Aldehyden und Aminen in Form einer Mannich-Reaktion durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den als Nucleator B) geeigneten Verbindungen um Alkylphenol-Formaldehydharze, die
- 15 Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel (2)



- 20 worin R^{11} für C_{20} - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl, $O-R^{10}$ oder $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} für C_{20} - C_{200} -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 5 bis 200 steht, enthalten. R^{10} steht bevorzugt für C_{22} - C_{100} -Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für C_{24} - C_{50} -Alkyl oder -Alkenyl. Besonders bevorzugt steht R^{11} für C_{22} - C_{100} -Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für C_{24} - C_{50} -Alkyl oder -Alkenyl. Bevorzugt steht n für eine Zahl von 7 bis 100 und speziell für eine Zahl von 10 bis 50.

25

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 C₁-C₂₈-Alkylresten und insbesondere solche mit C₃-C₂₂-Alkylresten. Geeignete Beispiele sind Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, 2-Mesitylensulfonsäure, 4-Ethylbenzolsulfonsäure, Isopropylbenzolsulfonsäure, 4-Butylbenzolsulfonsäure, 4-Octylbenzolsulfonsäure; Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure. Auch Mischungen dieser Sulfonsäuren sind geeignet. Üblicherweise verbleiben diese nach Beendigung der Reaktion als solche oder in neutralisierter Form im Produkt. 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.

Das mittels Gelpermeationschromatographie gegen Poly(styrol)-Standards in THF gemessenes Molekulargewicht der als Nucleatoren für die Paraffinkristallisation bevorzugten Kammpolymere B) beträgt bevorzugt 1.000 - 100.000 g/mol, besonders bevorzugt 2.000 - 50.000 g/mol und speziell 2.500 - 25.000 g/mol wie
5 beispielsweise 3.000 - 20.000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, dass die Kammpolymere zumindest in anwendungsrelevanten Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% öllöslich sind.

Das Mengenverhältnis zwischen Detergenzadditiv A) und Nucleatoren B) im
10 additvierten Öl kann in weiten Grenzen variieren. Besonders bewährt hat sich ein Einsatz von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 0,05 bis 5 Gewichtsteilen wie beispielsweise 0,1 bis 3 Gewichtsteile an Nucleator pro Gewichtsteil Detergenzadditiv, jeweils bezogen auf den Wirkstoff.

15 Als Fließverbesserer C), 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
20 aus Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) und Alkylphenol-Aldehydharzen (Bestandteil V) sowie aus Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) und Kammpolymeren (Bestandteil VI). Für die Paraffindispersierung haben sich insbesondere Mischungen von Ethylen-Copolymeren (Bestandteil III) mit den Bestandteilen IV und V bzw. den Bestandteilen IV und VI bewährt.

25 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.

30 Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene, wobei die

genannten Verbindungen mit Hydroxylgruppen substituiert sein können. Es können ein oder mehrere Comonomere im Polymer enthalten sein.

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

5



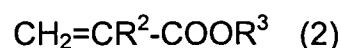
worin R^1 C_1 bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_4 bis C_{16} -Alkyl, speziell C_6 - bis C_{12} -Alkyl bedeutet. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R^1 für einen verzweigten Alkylrest oder einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Vinylester leiten sich von sekundären und insbesondere tertiären Carbonsäuren ab, deren Verzweigung sich in alpha-Position zur Carbonylgruppe befindet. Geeignete Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Versatricsäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester.

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

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

30



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

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

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



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

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.

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 C₂- bis C₁₂-Carbonsäuren noch 0,5 bis 10 mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

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

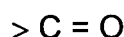
Bevorzugt werden Mischungen aus zwei oder mehr der oben genannten Ethylen-Copolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche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

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.

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 NR⁶R⁷R⁸, worin R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C₈-C₃₆-Alkyl, C₆-C₃₆-Cycloalkyl, C₈-C₃₆-Alkenyl, insbesondere C₁₂-C₂₄-Alkyl, C₁₂-C₂₄-Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C₁-C₃₆-Alkyl, C₂-C₃₆-Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln -(A-O)_x-E oder -(CH₂)_n-NYZ

bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl, und n = 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C₁-C₃₀-Alkyl oder -(A-O)_x bedeuten. Auch Polyamine der Formel -[N-(CH₂)_n]_m-NR⁶R⁷, in der m für eine Zahl zwischen 1 und 20 steht und n, R⁶ und R⁷ die oben gegebenen Bedeutungen haben, sind als Fettamine geeignet. 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 gl₂/g, bevorzugt weniger als 60 gl₂/g und insbesondere zwischen 1 und 10 gl₂/g. Besonders bevorzugt sind sekundäre Fettamine, in denen zwei der Gruppen R⁶, R⁷ und R⁸ für C₈-C₃₆-Alkyl, C₆-C₃₆-Cycloalkyl, C₈-C₃₆-Alkenyl, insbesondere für C₁₂-C₂₄-Alkyl, C₁₂-C₂₄-Alkenyl oder Cyclohexyl stehen. Geeignete Fettamine sind beispielsweise Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Eicosylamin, Behenylamin, Didecylamin, Didodecylamin, Ditetradecylamin, Dihexadecylamin, Dioctadecylamin, Dieicosylamin, Dibehenylamin sowie deren Mischungen. Speziell enthalten die Amine Kettenschnitte auf Basis natürlicher Rohstoffe wie z.B. Cocosfettamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Di(hydriertes Talgfettamin). Besonders bevorzugte Aminderivate sind Aminsalze, Imide und/oder Amide wie beispielsweise Amid-Ammoniumsalze sekundärer Fettamine, insbesondere von Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin.

Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



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
- 5 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
- 10 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
- 15 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.
- 20 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
- 25 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
- 30 Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177, EP-0 777 712), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis lactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis

α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenethern niedriger ungesättigter Alkohole.

Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Ethylen-Copolymeren III und öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen als Bestandteil IV kann je nach

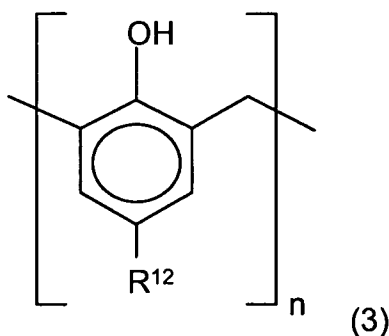
- 5 Anwendungsfall variieren. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen bezogen auf die Wirkstoffe 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsteile mindestens einer öllöslichen polaren Stickstoffverbindung pro Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Additivkombination.
- 10 Weiterhin als 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
- 15 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-
- 20 Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein, sie können gesättigt oder ungesättigt sein und besitzen vorzugsweise 1 - 20, insbesondere 4 - 16 wie beispielsweise 6 - 12 Kohlenstoffatome; bevorzugt handelt es sich um n-, iso- und tert.-Butyl-, n- und iso-Pentyl-, n- und iso-Hexyl-, n- und iso-Octyl-, n- und iso-Nonyl-, n- und iso-Decyl-, n- und iso-Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-,
- 25 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
- 30 molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 andererseits besonders bewährt.

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

- 5 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 Equivalente wie Paraformaldehyd und Trioxan. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd in Form von
- 10 Paraformaldehyd und insbesondere Formalin.

- 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
- 15 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.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich dabei um
- 20 Alkylphenol-Formaldehydharze, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel (3)



- 25 worin R^{12} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder -Alkenyl, $O-R^{13}$ oder $O-C(O)-R^{13}$, R^{13} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht, enthalten. R^{13} steht bevorzugt für C_1 - C_{18} -Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für

C₄-C₁₆-Alkyl oder -Alkenyl wie beispielsweise für C₆-C₁₂-Alkyl oder -Alkenyl.

Besonders bevorzugt steht R¹² für C₁-C₁₈-Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für

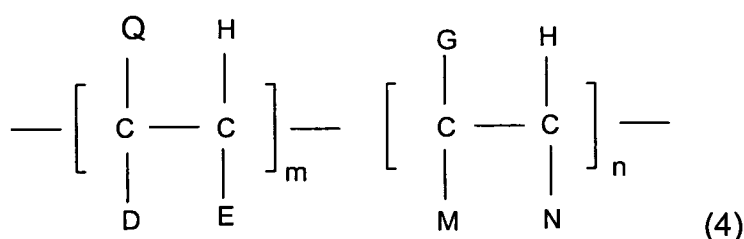
C₄-C₁₆-Alkyl oder -Alkenyl wie beispielsweise für C₆-C₁₂-Alkyl oder -Alkenyl.

Bevorzugt steht n für eine Zahl von 2 bis 50 und speziell für eine Zahl von 3 bis 25

5 wie beispielsweise eine Zahl von 5 bis 15.

Diese Alkylphenol-Aldehydharze sind ebenfalls nach den oben für die Verbindungen B) beschriebenen Verfahren zugänglich

- 10 Ebenfalls als Fließverbesserer geeignete Kammpolymere (Bestandteil VI) können beispielsweise durch die Formel (4)



- 15 beschrieben werden. Darin bedeuten

Q R^{'''}, COOR^{'''}, OCOR^{'''}, R^{''}-COOR', OR^{'''};

D H, CH₃, A oder R^{''};

E H, A;

- 20 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 18, bevorzugt 10 bis 16 Kohlenstoffatomen;

- 25 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.

Geeignete Kammpolymere sind beispielsweise Copolymere ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Malein- oder Fumarsäure mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Olefinen oder Vinylestern. Besonders geeignete Olefine sind dabei α -Olefine mit 10 bis 18 und speziell 12 bis

- 5 16 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. Ein besonders geeigneter Vinylester ist beispielsweise Vinylacetat. Üblicherweise
- 10 werden diese Copolymere zu mindestens 50 % mit Alkoholen mit 10 bis 18 und speziell 12 bis 16 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 und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Tetradecan-1-ol und n-Hexadecan-1-ol. Als Kammpolymere ebenfalls
- 15 geeignet sind Poly(alkylacrylate), Poly(alkylmethacrylate) und Poly(alkylvinylether), die sich von Alkoholen mit 10 bis 18 und speziell 12 bis 16 C-Atomen ableiten sowie Poly(vinylester), die sich von Fettsäuren mit 10 bis 18 und speziell 12 bis 16 C-Atomen ableiten.

- 20 Weiterhin als Fließverbesserer geeignet sind öllösliche Polyoxyalkylenverbindungen (Bestandteil VII) wie beispielsweise Ester, Ether und Ether/ester von Polyolen, die mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen mindestens 2, wie beispielsweise 3, 4 oder 5
- 25 aliphatische Kohlenwasserstoffreste. Bevorzugt besitzen diese Reste unabhängig voneinander 16 bis 26 C-Atome wie beispielsweise 17 bis 24 C-Atome. Bevorzugt sind diese Reste der öllöslichen Polyoxyalkylenverbindungen linear. Weiterhin bevorzugt sind sie weitestgehend gesättigt, insbesondere handelt es sich dabei um Alkylreste. Ester sind besonders bevorzugt.

30

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.
- Die für die Veresterung der alkoxylierten Polyole geeigneten Fettsäuren haben vorzugsweise 12 bis 30 und insbesondere 16 bis 26 C-Atome. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Ricinolsäure, sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen. Bevorzugte Fettsäuremischungen enthalten mehr als 50 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.

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.

- 5 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
- 10 deren Derivate mit Alkylresten mit 8 bis 200, insbesondere 10 bis 50 C-Atomen. Beispiele sind Dodecenyl-, Octadecenyl- 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.

15

- 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. Die Säurezahl der gebildeten Ester liegt im Allgemeinen
- 20 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.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden nach der Alkoxylierung des Polyols die endständigen Hydroxylgruppen zum Beispiel durch Oxidation oder durch
- 25 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
- 30 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 alkoxilierter 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.

Des weiteren können die oben beschriebenen alkoxilierten Polyole durch

- 5 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
10 Verfahren durchgeführt.

- 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
15 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
20 Behensäure veresterte Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 350 und 800 g/mol; Neopentylglykol-14-ethylenoxid-distearat (mit 14 mol Ethylenoxid alkoxiliertes und anschließend mit 2 mol Stearinsäure verestertes Neopentylglykol) und insbesondere Neopentylglykol-14-ethylenoxid-dibehenat; Glycerin-20-ethylenoxid-tristearat, Glycerin-20-ethylenoxid-dibehenat und
25 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-
30 ethylenoxid-tetrabehenat und Pentaerythritol-20-ethylenoxid-10-propylenoxid-tetrabehenat.

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.

- 5 Nur Detergenzadditiv A) und Nucleator B) enthaltende erfindungsgemäße Additive enthalten bevorzugt 10 - 90 Gew.-% und insbesondere 20 - 80 Gew.-% wie beispielsweise 30 - 70 Gew.-% Detergenzadditiv A) und 10 - 90 Gew.-% und insbesondere 20 - 80 Gew.-% wie beispielsweise 30 - 70 Gew.-% Nucleator B). Sofern auch ein weiterer Kaltfließverbesserer C) zugegen ist, enthalten die
- 10 Additive bevorzugt 15 - 80 Gew.-%, bevorzugt 20 - 70 Gew.-% Detergenzadditiv A), 2 - 40 Gew.-%, bevorzugt 5 - 25 Gew.-% Nucleator B) und 15 - 80 Gew.-%, bevorzugt 20 - 70 Gew.-% Kaltfließverbesserer C).

- Die erfindungsgemäßen Additive werden zwecks einfacherer Handhabung
- 15 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 höhersiedende aliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ether und deren Gemische. Bevorzugt enthalten derartige Konzentrate 0,01 bis 10 Gewichtsteile bevorzugt 0,05 bis
- 20 5 Gewichtsteile wie beispielsweise 0,1 bis 3 Gewichtsteile des Kammpolymers B) pro Gewichtsteil Detergenzadditiv A).

- Die erfindungsgemäßen Nucleatoren B) verbessern das Ansprechverhalten von Detergenzadditiv enthaltenden Mitteldestillaten wie Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und
- 25 Heizöl für herkömmliche Fließverbesserer hinsichtlich der Absenkung von Pour Point und CFPP-Wert sowie der Verbesserung der Paraffindispergierung.

- Besonders bevorzugte Mineralöldestillate sind Mitteldestillate. Als Mitteldestillat bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl
- 30 gewonnen werden, im Bereich von etwa 150 bis 450 °C und insbesondere im Bereich von etwa 170 bis 390 °C sieden, 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.

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 niederer Alkohole wie Methanol oder Ethanol.

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

5 Rapssamen erhältlich ist. Des Weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen, Palmen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

Besonders geeignet als Biokraftstoffe sind niedrige Alkylester von Fettsäuren. Hier

10 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, Petroselininsäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure,

15 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

20 Fettsäuren sind die Methylester von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z. B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln,

25 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

- 5 Zur Beurteilung des Effekts der erfindungsgemäßen Additive auf die Kaltfließ Eigenschaften von Mitteldestillaten wurden Detergenzadditive (A) mit verschiedenen Nucleatoren (B) sowie weiteren Fließverbesserern (C) mit den unten angegebenen Charakteristika eingesetzt.
- 10 Die Unterdrückung des negativen Effekts der Detergenzadditive A) auf bekannte Kaltfließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate durch Nucleatoren wird zum einen an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) beschrieben.
- 15 Des Weiteren wird die Paraffindispersierung in Mitteldestillaten wie folgt im Kurzsedimenttest bestimmt:
150 ml der mit den in der Tabelle angegebenen Additivkomponenten versetzten Mitteldestillate wurden in 200 ml-Messzylindern in einem Kälteschrank mit -2 °C/Stunde auf -13 °C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur
20 gelagert. Anschließend werden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge und eine trübe Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung.
- 25 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 Paraffindispersierung.

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
Destillation				
IBP	[°C]	192	186	165
20%	[°C]	250	222	228
90%	[°C]	322	324	335
(90-20)%	[°C]	72	102	107
FBP	[°C]	347	352	359
Cloud Point	[°C]	-8,0	-8,9	-4,4
CFPP	[°C]	-10	-10	-5
Dichte @15°C	[g/cm³]	0,835	0,8307	0,8273
Schwefelgehalt	[ppm]	< 10	< 10	15
Aromatengehalt	[Gew.-%]	19,6	18,8	22,8
davon mono	[Gew.-%]	18,0	18,2	20,6
di	[Gew.-%]	1,6	0,6	2,1
poly	[Gew.-%]	< 0,1	< 0,1	0,1

Folgende Additive wurden eingesetzt:

(A) Charakterisierung der eingesetzten Detergenzadditive

- 5 Als Detergenzadditive A wurden verschiedene in Tabelle 2 aufgeführte Umsetzungsprodukte aus Alkenylbernsteinsäureanhydriden (ASA) auf Basis hochreaktiver Polyolefine (Anteil der endständigen Doppelbindungen > 90 %; Maleinierungsgrad etwa 1,2 bis 1,3) mit Polyaminen eingesetzt. Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Polyamin wurden dazu im molaren Verhältnis
10 von 1,0 bis 1,5 Mol Alkenylbernsteinsäureanhydrid 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 A) und Nucleatoren B) angegebenen Dosierraten beziehen sich auf die eingesetzten Wirkstoffe.

15

(B) Charakterisierung der eingesetzten Nucleatoren

- B1) Alternierendes Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und einer Mischung gleicher Teile C₂₂- und C₂₄- α -Olefin, verestert mit 1,5 mol pro mol
20 Anhydridgruppen einer Mischung gleicher Teile Eicosanol und Docosanol, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel

- B2) C₂₀₋₂₄-Alkylphenol-Formaldehydharz, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel

25

(C) Charakterisierung der eingesetzten weiteren Fließverbesserer

- C1) Terpolymer aus Ethylen, 13 mol-% Vinylacetat und 2 mol-% Neodecansäurevinylester mit einer bei 140°C gemessenen
30 Schmelzviskosität V140 von 95 mPas, 65 %ig in Kerosin

- C2) Mischung gleicher Teile von C1) und einem Copolymer aus Ethylen und 13,5 mol-% Vinylacetat mit einer bei 140 °C gemessenen Schmelzviskosität V140 von 125 m·Pas, 56 %ig in Kerosin.
- 5 C3) Mischung aus 2 Teilen Umsetzungsprodukt eines Copolymers aus C14/C16- α -Olefin und Maleinsäureanhydrid mit 2 Äquivalenten hydriertem Ditalgfettamin mit einem Teil Nonylphenol-Formaldehydharz, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel.
- 10 C4) Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin zum Amid-Ammoniumsalz, hergestellt gemäß EP 0 398 101, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel.
- 15 C5) Mischung gleicher Teile eines Umsetzungsprodukts aus Phthalsäureanhydrid und 2 Äquivalenten Di(hydriertem Talgfett)amin mit einem Copolymer aus Fumarsäure-ditetradecylester, 50 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel.

20 Die Bestimmung der CFPP-Werte in Testöl 1 erfolgte nach Additivierung des Öls mit 200 ppm C2 und 150 ppm C3.

In den Beispielen der Tabellen 3 und 4 wurden als Detergenzadditiv A1 das Umsetzungsprodukt aus Poly(isobutenyl)-bernsteinsäureanhydrid und Pentaethylen-hexamin gemäß Tabelle 2, Beispiel 4 und als Detergenzadditiv A2
25 das Umsetzungsprodukt aus Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid und Pentaethylenhexamin gemäß Tabelle 2, Beispiel 13 verwendet.

Tabelle 2: Effekt von Nucleotoren auf den von Detergenzadditiven verursachten Antagonismus in Testöl 1

Beispiel	Detergenzadditiv (DA)			Dosierrate DA/ppm	CFPP in Testöl 1 [°C]		
	Polyolefin	Mw Polyolefin	Polyamin		ohne DA	mit DA	mit DA + Nucleator (B)
1	PIB	700	TEPA	1,0	150	-29	50 ppm B1 -30
2	PIB	700	TEPA	1,4	150	-29	50 ppm B1 -29
3	PIB	1000	PEHA	1,0	150	-29	75 ppm B2 -28
4	PIB	1000	PEHA	1,5	150	-29	75 ppm B2 -27
5	PIB	1000	PAM	1,0	150	-29	60 ppm B1 -28
6	PIB	1000	PAM	1,3	150	-29	60 ppm B1 -25
7	PIB	1000	PAM	1,3	150	-29	75 ppm B1 -29
8	PIB	1000	PAM	1,3	150	-29	100 ppm B1 -29
9	APP	1150	PEHA	1,5	150	-29	50 ppm B2 -29
10	APP	1150	PAM	1,0	150	-29	70 ppm B2 -30
11	APP	1150	PAM	1,5	150	-29	70 ppm B2 -29
12	P2B	1000	PAM	1,1	150	-29	70 ppm B2 -27
13	P2B	1000	PAM	1,4	150	-29	70 ppm B2 -29

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

Tabelle 3: Kaltfließverbesserung in Testöl 2

Beispiel	Additive				Testöl 2
	A	B	C		CFPP [°C]
14 (Vgl.)	–	–	75 ppm C2	–	-14
15 (Vgl.)	–	–	100 ppm C2	–	-19
16 (Vgl.)	–	–	150 ppm C1	–	-20
17 (Vgl.)	–	–	75 ppm C1	150 ppm C3	-21
18 (Vgl.)	–	–	100 ppm C1	150 ppm C3	-29
19 (Vgl.)	–	–	150 ppm C1	150 ppm C3	-31
20 (Vgl.)	50 ppm A1	–	75 ppm C1	150 ppm C3	-14
21 (Vgl.)	50 ppm A1	–	100 ppm C1	150 ppm C3	-19
22 (Vgl.)	50 ppm A1	–	150 ppm C1	150 ppm C3	-20
23 (Vgl.)	50 ppm A1	–	150 ppm C1	250 ppm C3	-20
24	50 ppm A1	30 ppm B1	75 ppm C1	150 ppm C3	-20
25	50 ppm A1	40 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C3	-30
26	50 ppm A1	40 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C3	-31
27 (Vgl.)	50 ppm A2	–	75 ppm C1	150 ppm C4	-15
28 (Vgl.)	50 ppm A2	–	100 ppm C1	150 ppm C4	-12
29 (Vgl.)	50 ppm A2	–	150 ppm C1	150 ppm C4	-20
30 (Vgl.)	50 ppm A2	–	150 ppm C1	250 ppm C4	-21
31	50 ppm A2	30 ppm B1	75 ppm C1	150 ppm C4	-22
32	50 ppm A2	30 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C4	-29
33	50 ppm A2	30 ppm B2	75 ppm C1	150 ppm C4	-21

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]
34 (Vgl.)	–	–	400 C2	200 C3	-20	2	trüb	-3,1
35 (Vgl.)	–	–	535 C2	265 C3	-22	2	trüb	-3,2
36 (Vgl.)	40 A2	–	400 C2	200 C3	-17	20	wolkig	0,2
37 (Vgl.)	40 A2	–	535 C2	265 C3	-18	10	wolkig	-1,2
38	40 A2	25 B1	400 C2	200 C3	-21	0	trüb	-2,9
39	40 A2	25 B1	535 C2	265 C3	-22	0	trüb	-3,1
41	40 A2	25 B2	400 C2	200 C3	-19	2	trüb	-2,8
42	40 A2	25 B2	535 C2	265 C3	-22	2	trüb	-3,1
43 (Vgl.)	–	–	400 C3	200 C5	-19	4	trüb	-2,8
44 (Vgl.)	50 A1	–	400 C3	200 C5	-15	30	fast klar	0,8
45	50 A1	30 B1	400 C3	200 C5	-19	2	trüb	-2,7

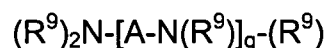
Die Versuche zeigen, dass die Beeinträchtigung der Kaltfließeigenschaften wie zum Beispiel des CFPP-Werts und der Paraffindispersierung von mit Fließverbesserer additivierten Mitteldestillaten nur durch Zugabe der erfindungsgemäßen Nucleatoren ausgeglichen werden kann. Durch höhere Dosierung des Fließverbesserers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

Patentansprüche

1. Verwendung mindestens einer öllöslichen, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 20 C-Atomen tragen, zur Verbesserung des Ansprechverhaltens von Mineralölkaltfließverbesserern C), welche von B) verschieden sind, in Mitteldestillaten, die mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A) enthalten, 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei, bezogen auf einen Gewichtsteil des stickstoffhaltigen Detergenzadditivs A), 0,01 bis 10 Gewichtsteile der öllöslichen, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Verbindung B) verwendet werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei das Mitteldestillat 10 bis 10.000 ppm eines aschefreien stickstoffhaltigen Detergenzadditivs A) enthält.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das aschefreie stickstoffhaltige Detergenzadditiv A) einen Alkylrest mit 15 bis 500 C-Atomen hat.
5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei der Alkylrest von Oligomeren niederer Olefine mit 3 bis 6 C-Atomen oder deren Mischungen abgeleitet ist.
6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei eine Mischung von Oligomeren niederer Olefine mit 3 bis 6 C-Atomen zur Anwendung kommt, die zu mehr als 70 mol-% 2-Methyl-2-buten, 2,3-Dimethyl-2-buten und/oder Isobuten enthält.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei das aschefreie stickstoffhaltige Detergenzadditiv A) unter Verwendung hoch reaktiver niedermolekularer Polyolefine mit einem Anteil endständiger Doppelbindungen von mindestens 75 mol-% hergestellt ist.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei das aschefreie stickstoffhaltige Detergenzadditiv A) einen polaren Anteil umfasst, der von Polyaminen der Formel



abgeleitet ist, worin jedes R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest $-(A-O)_r-$ oder Polyiminoalkylenrest $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ 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, und r und s unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei R^9 für Wasserstoff steht und q Werte von mindestens 3 annimmt.

10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei das aschefreie stickstoffhaltige Detergenzadditiv A) einen öllöslichen Alkylrest und eine polare Kopfgruppe umfasst, und der öllösliche Alkylrest und die polare Kopfgruppe über eine C-N- oder über eine Ester-, Amid- oder Imidbindung miteinander verknüpft sind.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei das aschefreie stickstoffhaltige Detergenzadditiv A) ein mittels Dampfdruckosmometrie bestimmtes mittleres Molekulargewicht von oberhalb 800 g/mol aufweist.

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei als Kaltfließverbesserer C) Copolymere aus Ethylen und 8 bis 21 mol-% olefinisch ungesättigten Verbindungen, ausgewählt aus Vinylestern, Acrylestern, Methacrylestern, Alkylvinylethern und/oder Alkenen, zur Anwendung kommen, wobei die genannten Verbindungen mit Hydroxylgruppen substituiert sein können und ein oder mehrere dieser Comonomere im Polymer enthalten sein können.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei als Kaltfließverbesserer C) Copolymere aus Ethylen und 8 bis 21 mol-% Vinylestern der Formel 1 zur Anwendung kommen



worin R^1 C_1 bis C_{30} -Alkyl bedeutet, und die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein können.

14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei R^1 für einen verzweigten Alkylrest oder einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

15. Verwendung nach Anspruch 13 und/oder 14, wobei die Ethylen-Copolymere Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 1, worin R^1 für C_4 bis C_{30} -Alkyl steht, enthalten.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, wobei als Kaltfließverbesserer C) öllösliche polare Stickstoffverbindungen zur Anwendung kommen, welche Umsetzungsprodukte von 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 $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$ oder $-(\text{CH}_2)_n-\text{NYZ}$ bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, $\text{E} = \text{H}$, 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, welche mindestens eine Acylgruppe enthalten, sind.

17. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, wobei als Kaltfließverbesserer C) Alkylphenol-Aldehydharze zur Anwendung kommen, welche Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit ein oder zwei C_1 - C_{18} -Alkyl oder -Alkenylresten in ortho- und/oder para-Position zur OH-Gruppe mit Aldehyden mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

18. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, wobei die als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Kammpolymere einen Anteil der Alkylseitenketten mit mindestens 20 C-Atomen an der Gesamtmenge der Alkylseitenketten des Kammpolymers von mindestens 10 mol-% aufweisen.

19. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, wobei die als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Kammpolymere Seitenketten mit 22 bis 60 C-Atome tragen.

20. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, wobei die Alkylseitenketten der Kammpolymere linear sind.

21. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, wobei die als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Kammpolymere ein Rückgrat aus ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren oder einer Mischung daraus enthalten.

22. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Alkylseitenketten der Kammpolymere über eine Ester-, Amid-, Imid- oder Ammoniumgruppe an das Polymerrückgrat gebunden sind.

23. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 und 22, wobei die als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkenden Kammpolymere von Alkylaromaten abgeleitete Struktureinheiten enthaltende Polykondensate sind, die Alkylreste mit mindestens 20 C-Atomen aufweisen.
24. Verwendung nach Anspruch 23, wobei die Alkylreste über eine C-C-Bindung oder über eine Ester- oder Ethergruppe an den Aromaten gebunden sind.
25. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, wobei das Mengenverhältnis zwischen Detergenzadditiv A) und als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkendem Kammpolymer B) im additivierten Öl bei 0,01 bis 10 Gewichtsteilen an Nucleator pro Gewichtsteil Detergenzadditiv, jeweils bezogen auf den Wirkstoff, liegt.
26. Additive, enthaltend
- a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A), 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst,
 - und
 - b) mindestens eine öllösliche, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkende Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 18 C-Atomen im molaren Mittel tragen.
27. Additive nach Anspruch 26, enthaltend einen von B) verschiedenen Mineralölkaltfließverbesserer C).
28. Additive nach Anspruch 26, worin der Mineralölkaltfließverbesserer C) aus den in einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17 beschriebenen Verbindungen ausgewählt ist.

29. Mitteldestillate mit einem Schwefelgehalt von weniger als 100 ppm und einem 90 %-Destillationspunkt von unter 360 °C, enthaltend

- a) mindestens ein aschefreies, stickstoffhaltiges Detergenzadditiv A), 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 10 bis 500 C-Atome und die polare Gruppe 2 oder mehr Stickstoffatome umfasst,
- b) mindestens eine öllösliche, als Nucleator für die Paraffinkristallisation wirkende Verbindung B), ausgewählt aus Kammpolymeren, die Alkylseitenketten mit einer Länge von mindestens 18 C-Atomen im molaren Mittel tragen, sowie
- c) mindestens einen von B) verschiedenen Mineralölkaltfließverbesserer C).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/004851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10L1/14 C10L1/196 C10L10/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 801 187 A (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 27 June 2007 (2007-06-27) paragraphs [0078], [0079], [0081]; claims 1, 14-17	1-13, 16-22, 25-29
X	DE 29 21 330 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 6 December 1979 (1979-12-06) page 18 - page 25; claims 1, 2	1-29
X	WO 95/03377 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]; DAVIES BRIAN WILLIAM [GB]; LOMBARDI A) 2 February 1995 (1995-02-02) page 9, line 3 - page 10, line 6; claims 1, 10; examples	26-28
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2008

Date of mailing of the international search report

02/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/004851

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/042337 A (CLARIANT GMBH [DE]; KRULL MATTHIAS [DE]; HESS MARTINA [DE]) 22 May 2003 (2003-05-22) page 9, lines 9-15 page 32, line 28 - page 33, line 17 page 34, lines 19-22; claims 1,11 -----	26-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/004851

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1801187	A	27-06-2007	CA 2572166 A1	22-06-2007
			JP 2007169648 A	05-07-2007
			KR 20070066987 A	27-06-2007
			US 2007149417 A1	28-06-2007
DE 2921330	A1	06-12-1979	FR 2426730 A1	21-12-1979
			NL 7904148 A	27-11-1979
			SE 446012 B	04-08-1986
			SE 7904580 A	04-02-1980
WO 9503377	A	02-02-1995	CA 2167672 A1	02-02-1995
			DE 69420736 D1	21-10-1999
			DE 69420736 T2	09-03-2000
			DE 69434213 D1	03-02-2005
			DE 69434213 T2	26-01-2006
			EP 0721492 A1	17-07-1996
			JP 9503530 T	08-04-1997
			NO 960254 A	15-03-1996
WO 03042337	A	22-05-2003	DE 10155748 A1	28-05-2003
			EP 1458837 A2	22-09-2004
			ES 2272801 T3	01-05-2007
			JP 2005509085 T	07-04-2005
			KR 20050042254 A	06-05-2005
			US 2004255511 A1	23-12-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C10L1/14 C10L1/196 C10L10/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C10L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 801 187 A (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 27. Juni 2007 (2007-06-27) Absätze [0078], [0079], [0081]; Ansprüche 1,14-17	1-13, 16-22, 25-29
X	DE 29 21 330 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 6. Dezember 1979 (1979-12-06) Seite 18 - Seite 25; Ansprüche 1,2	1-29
X	WO 95/03377 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]; DAVIES BRIAN WILLIAM [GB]; LOMBARDI A) 2. Februar 1995 (1995-02-02) Seite 9, Zeile 3 - Seite 10, Zeile 6; Ansprüche 1,10; Beispiele	26-28

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. September 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, Samuel

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/042337 A (CLARIANT GMBH [DE]; KRULL MATTHIAS [DE]; HESS MARTINA [DE]) 22. Mai 2003 (2003-05-22) Seite 9, Zeilen 9-15 Seite 32, Zeile 28 - Seite 33, Zeile 17 Seite 34, Zeilen 19-22; Ansprüche 1,11 -----	26-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1801187	A	27-06-2007	CA 2572166 A1	22-06-2007
			JP 2007169648 A	05-07-2007
			KR 20070066987 A	27-06-2007
			US 2007149417 A1	28-06-2007
DE 2921330	A1	06-12-1979	FR 2426730 A1	21-12-1979
			NL 7904148 A	27-11-1979
			SE 446012 B	04-08-1986
			SE 7904580 A	04-02-1980
WO 9503377	A	02-02-1995	CA 2167672 A1	02-02-1995
			DE 69420736 D1	21-10-1999
			DE 69420736 T2	09-03-2000
			DE 69434213 D1	03-02-2005
			DE 69434213 T2	26-01-2006
			EP 0721492 A1	17-07-1996
			JP 9503530 T	08-04-1997
			NO 960254 A	15-03-1996
WO 03042337	A	22-05-2003	DE 10155748 A1	28-05-2003
			EP 1458837 A2	22-09-2004
			ES 2272801 T3	01-05-2007
			JP 2005509085 T	07-04-2005
			KR 20050042254 A	06-05-2005
			US 2004255511 A1	23-12-2004