

**(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

16. August 2012 (16.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/107372 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10G 73/04 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C10G 73/22 (2006.01) *C10G 73/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051911

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Februar 2012 (06.02.2012)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2011 003 855.8

9. Februar 2011 (09.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOSCHABEK, Rene** [DE/DE]; Hebelstraße 6, 69469 Weinheim (DE). **STÖHR, Torsten** [DE/DE]; Valentin-Senger-Straße 29, 60389 Frankfurt (DE). **WEBER, Markus** [DE/DE]; Finkenweg 13, 64395 Brensbach (DE). **UNGLERT, Andre** [—/DE]; Gutenbergstraße 5b, 64289 Darmstadt (DE). **TSCHEPAT, Wolfgang** [DE/DE]; Auf Der Hardt 65, 64291 Darmstadt (DE).

(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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

WO 2012/107372 A1

(54) Title: METHOD FOR DEWAXING MINERAL OIL COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ENTPARAFFINIERUNG VON MINERALÖLZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a lubricant to be used in a method for reducing the paraffin content in mineral oil compositions. According to the invention, a mineral oil composition is provided with a dewaxing aid, is cooled such that a paraffin deposit is formed, and at least some of the obtained paraffin deposit is removed. A copolymer mixture comprising at least three copolymers is used as a dewaxing aid, said copolymers differing in the composition of the repeat units.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittel für ein Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen, wobei eine Mineralölzusammensetzung mit einem Entparaffinierungs-Hilfsmittels (Dewaxing Aid) versehen, unter Bildung eines Paraffiniederschlags abgekühlt und der entstandene Paraffiniederschlag zumindest teilweise abgetrennt wird. Als Entparaffinierungs-Hilfsmittel wird eine Copolymer-Mischung mit mindestens drei Copolymeren eingesetzt, wobei sich die Copolymeren in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten unterscheiden.

Verfahren zur Entparaffinierung von Mineralölzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Entparaffinierung von Mineralölzusammensetzungen.

Zur Herstellung von Schmierölen werden die üblicherweise eingesetzten Rohöle einem aufwendigen Veredelungsprozess unterworfen, um die unterschiedlichen Rohölqualitäten an die Anforderungen der Anwender anzupassen. Vielfach werden die Waschdestillate aus der Vakuumdestillation des Rohöls zunächst durch Lösungsmittelextraktion von Aromaten und Heterocyclen befreit.

Die Raffinate enthalten üblich jedoch große Mengen an Paraffinwachs, so dass die Stockpunkte der Öle entsprechend hoch sind. Deshalb wird der Anteil an Paraffin durch Lösungsmittelentparaffinierung abgesenkt.

Eine allgemeine Beschreibung des Entparaffinierungsprozesses (Dewaxing) kann in (Sequeira, A. Jr., Lubricant Base Oil and Wax Processing, 1994) gefunden werden.

Eine Optimierung des Entparaffinierungsprozesses lässt sich durch Einsatz polymerer Entparaffinierungshilfsmittel, sogenannter Dewaxing Aids (DWA), erzielen. Solche DWA beeinflussen Größe und Form der Paraffinkristalle, so dass kompakte Strukturen entstehen, die einen porösen, für das Lösungsmittel-Öl-Gemisch durchlässigen Filterkuchen bilden. Filtrationsgeschwindigkeit und Ölausbeute lassen sich so beträchtlich erhöhen.

US-P 4,451, 353 beschreibt Mischungen aus einem Poly-C10-C28-alkylacrylat und einem Poly-n-alkylmethacrylat (C10-C20) als Dewaxing Aid. Es wird allerdings auf die ausschließliche Verwendung linearer Polyalkylmethacrylate als Mischkomponente hingewiesen.

In der DE-A-3933376 wurde gezeigt, dass bei Verwendung von Polyalkylmethacrylat-Mischkomponenten mit hohen Verzweigungsgraden der Alkylreste eine bessere Wirksamkeit und ausgeprägtere synergistische Effekte erzielt werden, als mit linearen Systemen.

In Tanasescu et al. (Rev. Chim. (Bucharest) 1998, 49 (9), 593-597) ist die Evaluierung von Copolymeren aus C10-18-Methacrylaten und Styrol als Dewaxing Aid in Methylethylketon/Toluol-Gemischen erwähnt.

Weiterhin werden in WO 03/074578 Copolymeren als Dewaxing-Additive beschrieben, die von C₁₂ - C₄₀ - Alkyl(meth)acrylaten abgeleitete Wiederholungseinheiten umfassen. Weiterhin weisen die Copolymeren üblich einen hohen Anteil an kurzkettigen Alkyl(meth)acrylaten und/oder Styrol auf. Eine spezifische Mischung mit drei oder mehr Copolymeren wird in WO 03/074578 nicht dargelegt.

Die bekannten Schmiermittel weisen ein brauchbares Eigenschaftsprofil auf. Allerdings stellt die Bereitstellung eines Verfahrens zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil eine dauerhafte Aufgabe dar.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil zur Verfügung zu stellen.

Insbesondere war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Entparaffinierung von Mineralölzusammensetzungen bereitzustellen, welches möglichst kostengünstig und unter Verwendung von bekannten Anlagen durchgeführt werden kann. Weiterhin sollte das Verfahren eine hohe Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Abtrennung der Paraffine aufweisen. Insbesondere sollten die Abtrennungsvorrichtungen, beispielsweise die Filter über eine lange Zeit ohne

Unterbrechung betrieben werden können. Ferner sollte der Wartungsaufwand der Abtrennungsvorrichtungen, beispielsweise der Filter nach Möglichkeit gering sein.

Weiterhin sollte das Verfahren zur Veredelung vieler unterschiedlicher Mineralölzusammensetzungen eingesetzt werden können, ohne dass die verschiedenen Verfahrensparameter aufwendig angepasst werden müssten. Ferner sollte die Ausbeute an veredeltem Mineralöl möglichst hoch sein.

Darüber hinaus sollte die Durchführung des Verfahrens, insbesondere die Kristallisation des abzutrennenden Paraffins mit einer vergleichsweise hohen Geschwindigkeit erfolgen.

Gelöst werden diese, sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne Weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen, wobei eine Mineralölzusammensetzung mit einem Entparaffinierungs-Hilfsmittels (Dewaxing Aid) versehen, unter Bildung eines Paraffinniederschlags abgekühlt und der entstandene Paraffinniederschlag zumindest teilweise abgetrennt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Entparaffinierungs-Hilfsmittel eine Copolymer-Mischung mit mindestens vier Copolymeren eingesetzt wird, wobei sich die Copolymeren in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten unterscheiden.

Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise ein Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil bereitzustellen.

Insbesondere weist das Verfahren eine hohe Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Abtrennung der Paraffine auf. Dementsprechend können relativ große Volumina an behandelter Mineralölzusammensetzung von paraffinhaltigem Niederschlag befreit werden. Darüber hinaus können die Abtrennungsvorrichtungen über eine lange Zeit ohne Unterbrechung betrieben werden. Ferner ist der Wartungsaufwand der Abtrennungsvorrichtungen sehr gering.

Weiterhin kann das Verfahren zur Veredelung vieler unterschiedlicher Mineralölzusammensetzungen eingesetzt werden, ohne dass die verschiedenen Verfahrensparameter aufwendig angepasst werden müssten. Ferner ist die Ausbeute an veredeltem Mineralöl sehr hoch, wobei diese Verbesserung für eine Vielzahl unterschiedlicher Ausgangsstoffe erzielt wird.

Darüber hinaus kann die Durchführung des Verfahrens, insbesondere die Kristallisation des abzutrennenden Paraffins mit einer vergleichsweise hohen Geschwindigkeit erfolgen.

Überraschend kann eine zur Erzielung der zuvor dargelegten Eigenschaften des vorliegenden Verfahrens besonders bevorzugte Copolymer-Mischung auf Basis von Polyalkyl(meth)acrylat sehr kostengünstig hergestellt werden.

Die vorliegende Erfindung beschreibt Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen. Mineralölzusammensetzungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung veredelt werden können, unterliegen keinen besonderen Beschränkungen. Im Allgemeinen basieren diese Kohlenwasserstoffzusammensetzungen auf Erdöl oder Rohöl, welches durch Destillation und/oder Raffination und gegebenenfalls weitere Reinigungs- und Veredelungsverfahren aufgereinigt werden kann, wobei unter den Begriff Mineralöl insbesondere die höhersiedenden Anteile des Roh- oder Erdöls fallen. Im Allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als 200°C, vorzugsweise höher als 300°C, bei 5000 Pa (300°C bis 600°C bei 1,01325 bar). Die Herstellung durch

Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluss von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Dementsprechend weisen Mineralölzusammensetzungen, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

Durch das vorliegende Verfahren kann der Paraffinanteil der eingesetzten Mineralölzusammensetzung reduziert werden. Paraffine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Alkane mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n+2} , die eine hohe Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Zahl n kann vorzugsweise mindestens 16, besonders bevorzugt mindestens 25 betragen. Die abzutrennenden Alkane führen üblich zu einer ungünstigen Kaltfließfähigkeit, so dass die Mineralöle bei relativ hohen Temperaturen erstarrten. Die Schmelztemperatur der Kohlenwasserstoffe hängt vom Verzweigungsgrad der Alkane ab, so dass lineare Alkane mit einer hohen Anzahl an Kohlenstoffatomen zu einem schlechteren Tieftemperaturverhalten führen als verzweigte. Daher weisen abzutrennende Paraffine vorzugsweise eine Schmelztemperatur von mindestens 25°C, besonders bevorzugt mindestens 10°C auf.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Entparaffinierungs-Hilfsmittel, auch Dewaxing-Aid genannt, eingesetzt. Dieses Hilfsmittel stellt im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Copolymer-Mischung mit mindestens vier Copolymeren dar, wobei sich die Copolymeren in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten unterscheiden. Vorzugsweise werden als Dewaxing-Aid Polyalkyl(meth)acrylate eingesetzt.

Polyalkyl(meth)acrylate sind Polymere, die durch die Polymerisation von Alkyl(meth)acrylaten erhalten werden können. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt.

Polyalkyl(meth)acrylate umfassen vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders mindestens 90 Gew.-% Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind.

Von besonderem Interesse sind unter anderem Copolymeren, insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate, die vorzugsweise ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht M_w im Bereich von 5 000 bis 5 000 000 g/mol, bevorzugt 10 000 bis 2 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 50 000 bis 1 000 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 200 000 bis 500 000 g/mol aufweisen.

Das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n kann vorzugsweise im Bereich von 3 000 bis 5 000 000 g/mol, bevorzugt 5 000 bis 2 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 20 000 bis 1 000 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 30 000 bis 500 000 g/mol liegen.

Zweckmäßig sind darüber hinaus Copolymeren, insbesondere Polyalkyl(meth)acrylate, deren Polydispersitätsindex M_w/M_n vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 25,0, insbesondere im Bereich von 1,2 bis 20,0, besonders bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 17,0, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 15,0 liegt. Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann der Polydispersitätsindex M_w/M_n bevorzugt mindestens 2, besonders bevorzugt mindestens 5 betragen. Das zahlengemittelte und das gewichtsgemittelte Molekulargewicht können durch bekannte Verfahren, beispielsweise die Gelpermeations-chromatographie (GPC), vorzugsweise unter Verwendung eines PMMA-Standards, bestimmt werden.

Diese Werte werden vorzugsweise von den verschiedenen Copolymeren der Copolymer-Mischung eingehalten, so dass die Copolymer-Mischung vorzugsweise die für die Copolymeren dargelegten Molekulargewichts- und Polydispersitätsindex-Werte aufweist.

Bevorzugte Copolymer-Mischungen umfassen mindestens vier, besonders bevorzugt mindestens 5 Copolymeren, wobei diese Copolymeren jeweils

a) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (I) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (II) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R² einen Alkylrest mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

c) 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.-% an Wiederholungseinheiten, die von (Meth)acrylaten der Formel (III) abgeleitet sind



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt und R³ einen Alkylrest mit 16 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

umfassen.

Die Copolymeren, vorzugsweise die Polyalkyl(meth)acrylate können bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden. Dementsprechend ergibt sich der Gewichtsanteil an den jeweiligen Wiederholungseinheiten, die diese Polymere

aufweisen, aus den zur Herstellung der Polymere eingesetzten Gewichtsanteilen an entsprechenden Monomeren.

Die erfindungsgemäßen Copolymer-Mischungen, umfassend mindestens vier, besonders bevorzugt mindestens 5 Copolymere, werden bevorzugt durch Copolymerisation einer Monomerenmischung bestehend aus mindestens einem Acrylat und mindestens einem Methacrylat in einem Polymerisationsschritt hergestellt.

Beispiele für (Meth)acrylate der Formel (I) sind unter anderem lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat und Undecyl(meth)acrylat; und Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat.

Zu den (Meth)acrylaten der Formel (II) gehören insbesondere, lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4 Di-t-butyl-Cyclohexyl(meth)acrylat.

Beispiele für Monomere der Formel (III) sind unter anderem lineare und verzweigte (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylpentadecyl(meth)acrylat, 2-Ethyltetradecyl(meth)acrylat, 2-Propyltridecyl(meth)acrylat, 2-Butyldodecyl(meth)

acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, 2-Pentylundecyl(meth)acrylat, 2-Hexyldecyl(meth)acrylat, 2-Hexylundecyl(meth)acrylat, n-Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat.

Alkyl(meth)acrylate mit langkettigem Alkoholrest, insbesondere die Komponenten (II) und (III), lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im Allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100; Alfol® 610, Alfol® 810, Lial® 125 und Nafol®-Typen (Sasol); Alphanol® 79 (ICI); Epal® 610 und Epal® 810 (Afton); Linevol® 79, Linevol® 911 und Neodol® 25E (Shell); Dehydad®, Hydrenol®- und Lorol®-Typen (Cognis); Acropol® 35 und Exxal® 10 (Exxon Chemicals); Kalcol® 2465 (Kao Chemicals).

Falls Alkyl(meth)acrylate gemäß Formel (II) und gemäß Formel (III) eingesetzt werden, kann das Gewichtsverhältnis dieser Monomere in einem weiten Bereich liegen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Monomeren der Formel (II), die 12 bis 15 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, zu den Monomeren der Formel (III), die 16 bis 40 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, im Bereich von 5:1 bis 1:100, besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:50, insbesondere bevorzugt 1:2 bis 1:10.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung kann die Copolymer-Mischung Copolymeren aufweisen, die von Monomeren mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und von Monomeren mit 19 bis 40 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Das Gewichtsverhältnis

von Alkyl(meth)acrylaten von Monomeren, die 16 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkoholrest aufweisen, zu den Monomeren mit 19 bis 40 Kohlenstoffatome im Alkoholrest kann vorzugsweise im Bereich von 100:1 bis 1:100, besonders bevorzugt im Bereich von 50:1 bis 1:50, insbesondere bevorzugt 10:1 bis 1:10 liegen.

Weiterhin kann die Monomermischung zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymere, insbesondere der Polyalkyl(meth)acrylate Monomere umfassen, die sich mit den (Meth)acrylaten der Formeln (I), (II) und/oder (III) copolymerisieren lassen. Hierzu gehören unter anderem
Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder
Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;
Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltuluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;
Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäuremonoester, Maleinsäurediester, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid;
Itaconsäure und Itaconsäurederivate, wie beispielsweise Itaconsäuremonoester, Itaconsäurediester und Itaconsäureanhydrid;
Fumarsäure und Fumarsäurederivate wie beispielsweise Fumarsäuremonoester, Fumarsäurediester und Fumarsäureanhydrid.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform können insbesondere dispergierende Monomere eingesetzt werden.

Dispergierende Monomere werden seit langem zur Funktionalisierung von polymeren Additiven in Schmierölen eingesetzt und sind dem Fachmann daher bekannt (vgl. R.M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2nd ed. 1997). Zweckmäßig können insbesondere

heterocyclische Vinylverbindungen und/oder ethylenisch ungesättigte, polare Ester- oder Amid-Verbindungen der Formel (IV)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe der Formel $-\text{NH}-$ oder $-\text{NR}^a-$, worin R^a für einen Alkylrest mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R^4 einen 2 bis 50, insbesondere 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden Rest mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens zwei Heteroatomen, darstellt, als dispergierende Monomere eingesetzt werden.

Beispiele für dispergierende Monomere der Formel (IV) sind unter anderem Aminoalkyl(meth)acrylate, Aminoalkyl(meth)acrylamide, Hydroxylalkyl(meth)acrylate, heterocyclische (Meth)acrylate und/oder carbonylhaltige (Meth)acrylate.

Zu den Hydroxyalkyl(meth)acrylate zählen unter anderem
2-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat und
1,10-Decandiol(meth)acrylat.

Carbonylhaltige (Meth)acrylate umfassen beispielsweise
2-Carboxyethyl(meth)acrylat,
Carboxymethyl(meth)acrylat,
N-(Methacryloyloxy)formamid,
Acetonyl(meth)acrylat,
Bernsteinsäure-mono-2-(meth)acryloyloxyethylester,
N-(Meth)acryloylmorpholin,

N-(Meth)acryloyl-2-pyrrolidinon,
N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-(Meth)acryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,
N-(2-(Meth)acryloyloxypentadecyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-(Meth)acryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon und
N-(2-(Meth)acryloyloxyethyl)ethylenharnstoff.
2-Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat

Zu den heterocyclischen (Meth)acrylaten zählen unter anderem
2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,
Oxazolidinylethyl(meth)acrylat,
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat,
1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon,
N-Methacryloylmorpholin,
N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,
N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon.

Zu den Aminoalkyl(meth)acrylaten zählen insbesondere
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,
N,N-Diethylaminopentyl(meth)acrylat,
N,N-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat.

Weiterhin können Aminoalkyl(meth)acrylamide als dispergierende Monomere eingesetzt werden, wie
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

Darüber hinaus können Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige (Meth)acrylate als dispergierende Monomere eingesetzt werden, wie
2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat,
2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat,

Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat,
Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat,
Diethyl(meth)acryloylphosphonat,
Dipropyl(meth)acryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethyl(meth)acrylat,
2,3-Butylen(meth)acryloylethylborat,
Methyldiethoxy(meth)acryloylethoxysilan,
Diethylphosphatoethyl(meth)acrylat.

Zu den bevorzugten heterocyclischen Vinylverbindungen zählen unter anderem 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinylloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole.

Zu den besonders bevorzugten dispergierenden Monomeren gehören insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens ein Stickstoffatom umfassen, wobei diese besonders bevorzugt aus den zuvor dargelegten heterocyclischen Vinylverbindungen und/oder Aminoalkyl(meth)acrylaten, Aminoalkyl(meth)acrylamiden und/oder heterocyclischen (Meth)acrylaten ausgewählt sind.

Der Anteil an Comonomeren kann je nach Einsatzzweck und Eigenschaftsprofil des Polymers variiert werden. Im Allgemeinen kann dieser Anteil im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% liegen.

Besonders bevorzugt können als Dewaxing-Aid Copolymer-Mischungen eingesetzt werden, die mindestens vier, vorzugsweise mindestens fünf, insbesondere mindestens sechs Copolymeren umfassen, die sich in der Zusammensetzung der

Wiederholungseinheiten unterscheiden. Besonders bevorzugt werden Copolymer-Mischungen verwendet, deren Copolymeren durch eine kontinuierliche Variation der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten gekennzeichnet ist.

Auch bei einer Herstellung von Copolymeren in einem Chargenverfahren kann sich die Zusammensetzung der einzelnen Copolymeren über die Dauer des Polymerisationsverfahrens leicht verändern. Diese Copolymeren werden bei üblichen Verfahren jedoch als einzelnes Copolymer zu bezeichnen sein, da die Copolymerzusammensetzung in Bezug auf die Wiederholungseinheiten konstant bleibt und die verschiedenen Copolymeren im Allgemeinen meist nur eine geringe Variation aufweisen. Zur Klarstellung werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als „einzelnes Copolymer“ polymere Verbindungen zusammengefasst, deren Zusammensetzung sich in Bezug auf die Wiederholungseinheiten um maximal 2 Gew.-%, vorzugsweise um maximal 1 Gew.-% unterscheiden, wobei die Wiederholungseinheit mit dem maximalen Unterschied zugrunde zu legen ist, welche einen Gewichtsanteil in mindestens einem der Copolymeren von mindestens 2 Gew.-% aufweist. Bei den zuvor dargelegten Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind, werden die Verzweigungen nicht berücksichtigt, so dass Wiederholungseinheiten mit einer identischen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die von Alkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind, als gleich gelten. Ähnliches gilt für andere Monomere, die von Alkoholen oder Estern abgeleitet sind, wie Maleinsäurederivate.

Vorzugsweise unterscheiden sich mindestens vier, besonders bevorzugt mindestens fünf der Copolymeren der Copolymer-Mischung in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten um jeweils mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der jeweiligen Wiederholungseinheit im Copolymeren mit dem höheren Anteil der entsprechenden Wiederholungseinheit. Der Unterschied zwischen zwei Copolymeren ist durch die Differenz des Gewichtsanteils der Wiederholungseinheit mit dem maximalen Unterschied gegeben, welche einen Gewichtsanteil in mindestens einem der Copolymeren von mindestens 2 Gew.-%,

bevorzugt mindestens 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, aufweist. Diese Definition ist für jede Kombination der mindestens vier, vorzugsweise mindestens fünf unterschiedlichen Copolymeren gegeben, wobei die Wiederholungseinheiten, die zur Bestimmung der Differenz herangezogen wird, jeweils variieren kann.

Vorzugsweise beträgt der Anteil eines einzelnen Copolymer in der Copolymer-Mischung höchstens 70 Gew.-%, bevorzugt höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-%.

Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere durch eine Copolymer-Mischung erzielen, die einen breiten Kristallisationsübergang aufweist. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung zeigen bevorzugte Copolymer-Mischungen einen Kristallisationsübergang mit einer Halbwertsbreite von mindestens 5°C, bevorzugt mindestens 8 °C und ganz besonders bevorzugt mindestens 10°C. Die Halbwertsbreite bezieht sich dabei auf die Differenz zwischen maximaler Wärmeflusstemperatur und der Temperatur bei Beginn der Kristallisation (Onset-Temperatur). Vorzugsweise kann die Copolymer-Mischung einen Kristallisationsübergang im Bereich von 20 bis 55 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 50°C aufweisen. Der Kristallisationsübergang kann mittels Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) anhand der zweiten Abkühlkurve mit einer Abkühlrate von 2°C pro Minute bestimmt werden.

Besonders bevorzugt können die Copolymeren der Copolymer-Mischung vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind. Der Anteil der Copolymeren mit Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, in der Copolymer-Mischung kann vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% betragen. Dementsprechend weisen besonders bevorzugte Copolymer-

Mischungen mindestens 60 Gew.-% an Copolymeren auf, die mindestens 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind.

Von besonderem Interesse sind insbesondere Dewaxing-Aids, bei denen mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, insbesondere mindestens vier und besonders bevorzugt mindestens fünf der Copolymeren mindestens zwei unterschiedliche Wiederholungseinheiten umfassen, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, wobei sich die Copolymeren im Zahlenmittel der Kohlenstoffatomzahl im Alkylrest der Alkyl(meth)acrylate unterscheiden und die Differenz des Zahlenmittels mindestens 2, vorzugsweise mindestens 3 Kohlenstoffatome beträgt, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Weiterhin sind Copolymer-Mischungen mit mindestens vier, vorzugsweise fünf einzelnen Copolymeren bevorzugt, deren Copolymeren jeweils Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Alkylacrylaten abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Alkylmethacrylaten abgeleitet sind. Bevorzugt sind als Wiederholungseinheiten insbesondere von Alkylmethacrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleitete Einheiten und von Alkylacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitete Einheiten. Überraschende Vorteile können insbesondere mit Copolymer-Mischungen erzielt werden, bei denen vorzugsweise mindestens ein einzelnes Copolymer mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkylacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Vorzugsweise weist in den Mischungen ein einzelnes Copolymer mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% an Wiederholungseinheiten auf, die von Alkylmethacrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die Copolymer-Mischungen Copolymere mit Wiederholungseinheiten, die von Alkylacrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Alkylmethacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, enthalten sein. Hierbei sind Copolymer-Mischungen bevorzugt, bei denen vorzugsweise mindestens ein einzelnes Copolymer mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkylmethacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Vorzugsweise weist in den Mischungen ein einzelnes Copolymer mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% an Wiederholungseinheiten auf, die von Alkylacrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann eine Copolymer-Mischung eingesetzt werden, die mindestens drei Copolymere mit mindestens zwei unterschiedlichen Wiederholungseinheiten umfasst, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, wobei mindestens ein erstes Copolymer, das einen höheren Anteil an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, als mindestens zwei der weiteren Copolymere; mindestens ein zweites Copolymer, das einen höheren Anteil an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, als mindestens zwei der weiteren Copolymere; und mindestens ein drittes Copolymer, das Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, wobei der Anteil des dritten Copolymers an Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, geringer ist als der Anteil an diesen Wiederholungseinheiten im ersten Copolymer und der Anteil des dritten Copolymers an Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, geringer ist als der Anteil an diesen Wiederholungseinheiten im zweiten Copolymer.

Die zuvor dargelegten Copolymer-Mischungen sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäß als Entparaffinierungs-Hilfsmittel eingesetzten Copolymer-Mischungen können durch separate Polymerisation von mindestens vier, vorzugsweise mindestens fünf unterschiedlichen Copolymeren erhalten werden.

So können diese Polymere insbesondere durch radikalische Polymerisation, sowie verwandte Verfahren, wie beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisation) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) erhalten werden.

Die übliche freie radikalische Polymerisation ist u.a. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition dargelegt. Im Allgemeinen werden hierzu ein Polymerisationsinitiator sowie ein Kettenüberträger eingesetzt. Zu den verwendbaren Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetoneperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, tert.-Butylperoctoat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können. Als Kettenüberträger eignen sich insbesondere öllösliche Mercaptane wie beispielsweise n-Dodecylmercaptan oder 2-Mercaptoethanol oder auch Kettenüberträger aus der Klasse der Terpene, wie beispielsweise Terpinolen.

Das ATRP-Verfahren ist an sich bekannt. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine "lebende" radikalische Polymerisation handelt, ohne dass durch die Beschreibung des Mechanismus eine Beschränkung erfolgen soll. In diesen Verfahren wird eine Übergangsmetallverbindung mit einer Verbindung umgesetzt, welche eine übertragbare Atomgruppe aufweist. Hierbei wird die übertragbare Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung transferiert, wodurch das Metall oxidiert wird. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Radikal, das an ethylenische Gruppen addiert. Die Übertragung der Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung ist jedoch reversibel, so dass die Atomgruppe auf die wachsende Polymerkette rückübertragen wird, wodurch ein kontrolliertes Polymerisationssystem gebildet wird. Dementsprechend kann der Aufbau des Polymers, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden. Diese Reaktionsführung wird beispielsweise von J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995), von Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901 - 7910 (1995) beschrieben. Darüber hinaus offenbaren die Patentanmeldungen WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 und WO 99/10387 Varianten der zuvor erläuterten ATRP.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polymere beispielsweise auch über RAFT-Methoden erhalten werden. Dieses Verfahren ist beispielsweise in WO 98/01478 und WO 2004/083169 ausführlich dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polymere durch NMP-Verfahren (nitroxide mediated polymerization) erhältlich, die unter anderem in US 4581429 beschrieben sind. Umfassend, insbesondere mit weiteren Referenzen sind diese Methoden unter anderem in K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002 dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Besonders bevorzugt werden die Polymere über Verfahren hergestellt, bei denen die Monomerzusammensetzung stufenweise oder kontinuierlich über den Verlauf der Polymerisation verändert wird. Hierdurch können unmittelbar Copolymer-Mischungen

erhalten werden, die als Dewaxing-Aid eingesetzt werden können. Derartige Verfahren sind ausführlich in den Druckschriften WO 2009/007155, eingereicht am 09.05.2008 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer PCT/EP2008/055727, und US 6,140,431, eingereicht am 12.02.1998 beim Amerikanischen Patentamt (USPTO) mit der Anmeldenummer 09/023,149 dargelegt, wobei die in diesen Druckschriften beschriebenen Verfahren sowie die darin dargelegten Copolymeren usw. zu Zwecken der Offenbarung in diese Anmeldung eingefügt werden.

Weiterhin können die dargelegten Copolymermischungen über eine Copolymerisation von Acrylaten und Methacrylaten erhalten werden, da die unterschiedlichen Copolymerisationsparameter eine kontinuierliche Änderung der Copolymerzusammensetzung bewirkt.

Die Polymerisation kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen. Zu den einzusetzenden Lösungsmitteln gehören Kohlenwasserstofflösungen, wie beispielsweise aromatische Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol und Xylol, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Cyclohexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan, die auch verzweigt vorliegen können. Diese Lösungsmittel können einzeln sowie als Mischung verwendet werden. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Mineralöle, natürliche Öle und synthetische Öle sowie Mischungen hiervon.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° - 200°C, vorzugsweise 0° - 130°C und besonders bevorzugt 60° - 120°C.

Bevorzugte Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass dasselbe in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird. Zu den bevorzugt zur Entparaffinierung eingesetzten Lösungsmittel gehören unter anderem aliphatische Kohlenwasserstoffe

mit einem geringen Siedepunkt, der vorzugsweise höchstens 150 °C bei Normaldruck beträgt, darunter die selbstkühlenden Gase wie Propan, Propylene, Butan, Pentan, ferner Isooctan. Eine weitere Gruppe von bevorzugt zur Reduzierung des Paraffinanteils eingesetzten Lösungsmitteln stellen aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Toluol, Xylol, Carbonylverbindungen, insbesondere Ketone wie z. B. Aceton, Dimethylketon, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon, und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Dichlorethan oder N-Alkylpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon dar.

Besondere Vorteile können insbesondere durch Verwendung von Carbonylverbindungen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielt werden.

Vorteilhaft sind auch Gemische von Lösungsmitteln, beispielsweise von Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Methylethylketon/Toluol oder Methylisobutylketon/Toluol.

Das Lösungsmittel kann mit Vorteil in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die abzukühlende, mit Lösungsmittel versetzte Mineralölzusammensetzung eingesetzt werden.

Das Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen umfasst weiterhin die aus dem Stand der Technik bekannten Schritte. So wird zunächst die zu veredelnde Mineralölzusammensetzung mit einem Entparaffinierungs-Hilfsmittels (Dewaxing Aid) versehen, unter Bildung eines Paraffinniederschlags abgekühlt und der entstandene Paraffinniederschlag zumindest teilweise abgetrennt.

Das Mischen von zu veredelnder Mineralölzusammensetzung mit einem Entparaffinierungs-Hilfsmittel kann bei jeder üblichen Temperatur erfolgen, wobei diese Temperaturen vorzugsweise im Bereich von -100 bis 150 °C, insbesondere im Bereich von -50 bis 90 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis 80 °C

liegen. Hierbei ist die eingesetzte Temperatur von der Art des Lösungsmittels abhängig, wobei die tiefen Temperaturen insbesondere für Entparaffinierung mit Propan, Propen, Butan, Buten oder anderen Verbindungen mit einer geringen Siedetemperatur als Lösungsmittel gelten. Diese niedrigsiedenden Lösungsmittel werden vielfach durch Druck flüssig gehalten. Überraschende Vorteile lassen sich unter anderem dadurch erzielen, dass die mit einem Entparaffinierungs-Hilfsmittel versetzte Mineralölzusammensetzung auf eine Temperatur oberhalb des Cloud-Points gemäß EN 23015 erhitzt wird.

Nach dem Mischen des Entparaffinierungs-Hilfsmittels mit der Mineralölzusammensetzung wird die erhaltene Mischung unter Bildung eines Paraffinniederschlags abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit und die Endtemperatur unterliegen keinen besonderen Bedingungen, wobei eine schnelle Abkühlung und eine hohe Endtemperatur aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll sein können, jedoch die Abtrennbarkeit des erhaltenen Paraffinniederschlags und die Qualität des veredelten Mineralöls negativ beeinflussen können. Andererseits führen eine langsame Abkühlung und eine geringe Endtemperatur zu einem guten Abtrennungsverhalten des erzeugten Paraffinniederschlags.

Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere mit Abkühlungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0,1 bis 100, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 40 °C pro Minute erzielen. Bevorzugt liegt die Endtemperatur im Bereich von -60 bis 10 °C, besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -10 °C.

Das Abtrennen des Paraffinniederschlags aus der Zusammensetzung kann mit jedem bekannten Abtrennungsverfahren zum Trennen von Fest-Flüssig-Gemischen erfolgen, wie zum Beispiel Sedimentation, Dekantation, Zentrifugation und Filtration.

Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere durch Filtration erzielen, wobei bevorzugt Trommelfilter eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders leistungsfähig, wobei die Ausbeute an veredeltem Mineralöl ausgezeichnet ist. Weiterhin werden sehr hohe Filtrationsvolumina innerhalb kurzer Zeit erreicht, wobei die Filter über einen langen Zeitraum kontinuierlich betrieben werden können, falls der Filterkuchen automatisch vom Filter entfernt wird.

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Allgemeine Herstellvorschrift der Polymere

In einen 2L-Reaktionskolben einer Apparatur mit Säbelrührer, Kühler, Temperaturregler mit PT100, Spritzenpumpe und N₂-Zuleitung wurden 850,0 g Monomere, 143,6 g 100N Öl und 1,0 g Dodecylmercaptan eingewogen. Die Apparatur wurde inertisiert und auf 110°C aufgeheizt. Weitere 6,4 g 100N Öl wurden mit 2,1 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat versetzt. Nachdem das Gemisch im Reaktionskolben eine Temperatur von 110°C erreicht hatte, wurde der Zulauf des Öl/Initiatorgemisches mittels Pumpe gestartet.

Die Zugabe erfolgte über 3 h bei 110°C. Dabei wurden in der ersten Stunde 5% der Lösung zudosiert, in der zweiten 25% und in der letzten Stunde 70% des Gemisches. 2 h nach Zulaufende wurden nochmals 1,7 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben und 1 h bei 110°C gerührt. Man erhielt eine 85,0%ige klare Lösung bzw. farblosen wachsartigen Feststoff (Beispiele 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele 1 und 2).

Gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren wurden die in Tabelle 1 dargelegten Monomermischungen polymerisiert. Bei Verwendung von Acrylaten und Methacrylaten wurden Copolymer-Mischungen erhalten, deren einzelne Copolymeren

sich durch eine kontinuierlich veränderliche Zusammensetzung hinsichtlich der Wiederholungseinheiten auszeichnen.

Tabelle 1

	BehA [Gew.-%]	SMA [Gew.-%]	DPMA [w Gew.-%]	Styrol [Gew.-%]
Beispiel 1	68,0	32,0	-	-
Beispiel 2	60,0	40,0	-	-
Vergleichs- beispiel 1	90,0	-	-	10,0
Vergleichs- beispiel 2	100,0	-	-	-
Vergleichs- beispiel 3	-	30,0	70,0	-
Vergleichs- beispiel 4	-	90,0	-	10,0
Vergleichs- beispiel 5	-	100,0	-	-

BehA: Behenylacrylat (Acrylat mit 18 bis 22 C-Atomen im Alkylrest,
durchschnittlich 20 C-Atome)

SMA: Stearylmethacrylat (Methacrylat mit 16 bis 18 C-Atomen im Alkylrest,
durchschnittlich 17,3 C-Atome)

DPMA: Dodecyl-pentadecylmethacrylat (Alkohol: Neodol 25)

Aus den erhaltenen Polymeren wurden weiterhin die in Tabelle 2 dargelegten Mischungen angefertigt. Die Prozentangaben beziehen sich auf die enthaltenden Polymere.

Tabelle 2

Zur Herstellung der Mischung eingesetzte Polymere			
Vergleichsbeispiel 6	55 Gew.-% Vergleichsbeispiel 2	45 Gew.-% Vergleichsbeispiel 3	
Vergleichsbeispiel 7	60 Gew.-% Vergleichsbeispiel 3	20 Gew.-% Vergleichsbeispiel 1	20 Gew.-% Vergleichsbeispiel 4
Vergleichsbeispiel 8	60 Gew.-% Vergleichsbeispiel 2	40 Gew.-% Vergleichsbeispiel 5	

Zur Unterscheidung der Leistungsfähigkeit der hergestellten Entparaffinierungs-Hilfsmittel wurde ein Laborfiltrationstest verwendet, der die Messung von Ölausbeute und Filtrationsgeschwindigkeit erlaubt. Insbesondere bei letzterer konnten große Unterschiede unter den Beispielen herausgearbeitet werden.

Durchführung des Filtrationstests

Die Filtrationsapparatur bestand aus einem Stahlfilter mit Deckel und Kühlmantel und wurde mit Hilfe eines Kryostaten im Umlauf gekühlt. Es wurde ein übliches Filtertuch aus einer Entparaffinierungsanlage einer Raffinerie verwendet. Das Filtervolumen betrug 100 ml. Der Filter war über einen Glasaufsatz mit 2- Wegehahn mit einem Messzylinder verbunden. Mittels einer Öl- Drehschieberpumpe, einem Druckminderventil und einem Manometer konnte ein definiertes Vakuum an die Filtrationsapparatur angelegt werden. Das zu entparaffinierende Mineralöldestillat wurde in der Wärme typischerweise bei 70°C, aber in jedem Falle oberhalb des Cloud Points, mit den Entparaffinierungs-Lösungsmitteln sowie den Dewaxing-Aids versetzt und gerührt bis eine klare Lösung resultierte. Dann wurde mit Temperatursteuerung mit definierter Geschwindigkeit auf die gewünschte Filtrationstemperatur abgekühlt. Der Filter wurde auf diese Temperatur vorgekühlt.

Sämtliche Filtrationsbedingungen wie Lösungsmittel, Feedstock-Verhältnis, Verhältnis der Lösemittel im Falle der Verwendung von Lösungsmittelgemischen, Abkühlraten und Filtrationstemperaturen entsprachen denen in der jeweiligen Raffinerie angewandten Bedingungen.

Nach Erreichen der Filtrationstemperatur wurde das Gemisch in den vorgekühlten Filter überführt und das Vakuum wurde angelegt. Es wurde typischerweise bei einem Unterdruck von 300 bis 700 mbar gearbeitet. Das Filtrationsvolumen wurde dann in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Filtration wurde beendet, als keine Flüssigkeit mehr durch das Filtertuch drang.

Es wurde bei allen Filtrationsversuchen eine Additivierungsrate von 350 ppm bzgl. Polymere angewandt.

Anwendungsbeispiel 1

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Entparaffinierungs-Hilfsmittel wurde ein 650N Feedstock einer osteuropäischen Raffinerie eingesetzt, wobei die Filtrationsvolumina in ml nach in Tabelle 3 dargelegten Zeiten bestimmt wurden.

Lösemittelsystem : 45% Methylethyleketon / 55% Toluol

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1 : 4,65

Durchführung : 1) Mischen bei 70 °C, 2) 30 min im Bad bei 25 °C, 3) 60 min im Bad bei -25 °C Filtrationstemperatur : -25 °C

Tabelle 3

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]			
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
5	4	13	5	4
10	7	19	8	8
15	9	24	10	10

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]			
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 2
20	11	28	12	11
25	12	32	13	13
30	13	35	15	15
35	15	38	16	16
40	16	41	17	17
45	17	44	18	18
50	18	47	19	19
55	19	50	20	20
60	20	52	21	21
65	21	54	22	22
70	22	57	23	23
75	22,5	59	24	23,5
80	23	61	25	24
85	24	63	26	25
90	24,5	65	27	26
100	25,5	69	28	27
110	27	71	30	29
120	28	72	31	30
130	29,5	73	33	32
140	31	73	34	33
150	32		35	34
160	33		37	35
170	34		38	37
180	35		39	38
190	36		40	39
200	37,5		42	40
240	42		46	44
270	44		49	47

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]			
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 2
300	47		52	50
360	52		57	55
420	57		62	59
480	61		66	63
540	65		70	67
600	68			70
660	70			72
720	71			

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]		
	Vergleichs-beispiel 6	Vergleichs-beispiel 7	Vergleichs-beispiel 8
5	3	5	5
10	8	9	9
15	12	12	13
20	14	14	16
25	17	16	18
30	19	18	20
35	21	20	22
40	23	21	24
45	25	23	26
50	26,5	24	27
55	28	25	29
60	29,5	27	30
65	31	28	32
70	32,5	30	33
75	34	31	34

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]		
	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Vergleichs- beispiel 8
80	35	32	36
85	36,5	34	37
90	38	35	38
100	40,5	37	40
110	43	39	43
120	45	41	45
130	48	43	47
140	50	45	50
150	52	47	52
160	54	48	54
170	56	50	56
180	57	52	58
190	59	54	60
200	61	55	62
240	67	61	69
270	72	65	73
300	74	67	73
360	76		
420			

Anwendungsbeispiel 2

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Entparaffinierungs-Hilfsmittel wurde ein 500SN Feedstock einer südwesteuropäischen Raffinerie eingesetzt, wobei die Filtrationsvolumina in ml nach in Tabelle 4 dargelegten Zeiten bestimmt wurden.

Lösemittelsystem : 50% Methylmethyleketon / 50% Toluol

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1 : 2,91

Durchführung : 1) Mischen bei 60 °C, 2) 15 min im Bad bei 20 °C, 3) 60 min im Bad bei -22 °C Filtrationstemperatur : -22 C

Tabelle 4

	Filtrationsvolumen [ml]				
Filtrationszeit [s]	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
5	4	13	13	6	5
10	8	23	21	11	8
15	11	28	28	15	12
20	13	34	35	18	14
25	15	39	39	20	15
30	17	43	43	23	17
35	19	47	47	25	18
40	20	51	50	27	21
45	22	54	53	29	22
50	23	58	57	31	23
55	25	61	60	33	25
60	26,5	64	63	34	26
65	28	67	66	36	27
70	29	71	68	37	28
75	31	72	70	38	30
80	32	72	71	40	31
85	33	73	72	42	32
90	34	73	73	43	33
100	36	74	74	45	35
110	39	74		48	37
120	41			50	39
130	42,5			53	41
140	45			55	42

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]				
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
150	47			58	44
160	49			60	46
170	51			62	47
180	52			64	49
190	54			66	51
200	56			68	52
240	62			74	58
270	65			75	62
300	67				66
360					71

Anwendungsbeispiel 3

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Entparaffinierungs-Hilfsmittel wurde ein Brightstock einer südeuropäischen Raffinerie eingesetzt, wobei die Filtrationsvolumina in ml nach in Tabelle 5 dargelegten Zeiten bestimmt wurden.

Lösemittelsystem : 50% Methyläthylketon / 50% Toluol

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1 : 3,80

Durchführung : 1) Mischen bei 52 °C, 2) 30 min im Bad bei 5 °C, 3) 60 min im Bad bei -18 °C Filtrationstemperatur : -18 °C

Tabelle 5

	Filtrationsvolumen [ml]					
Filtrationszeit [s]	kein Additiv	Beispiel 1	Beispiel 2	Vgl.-Bsp. 1	Vgl.-Bsp. 3	Vgl.-Bsp. 4
5	6	11	14	8	9	5

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]					
	kein Additiv	Beispiel 1	Beispiel 2	Vgl.-Bsp. 1	Vgl.-Bsp. 3	Vgl.-Bsp. 4
10	9	24	26	14	14	8
15	12	35	36	18	19	11
20	15	43	44	24	23	13
25	17	51	52	26	26	15
30	19	59	58	29	30	17
35	21	65	65	31	33	19
40	22	71	72	33	36	20
45	24	76	77	35	39	21,5
50	26	79	80	37	41	23
55	27	80	81	39	43	24,5
60	28	80	81	41	45	26
65	30			42	48	27
70	31			44	50	28
75	32			45	52	29
80	34			47	54	30
85	36			49	56	31
90	37			51	58	32
100	39			53	61	34
110	41			56	64	36
120	43			59	67	38
130	46			61	71	40
140	48			63	74	42
150	50			66	76	43
160	52			68	79	45
170	54			71	80	47
180	56			72	81	49
190	57			74	81	50
200	59			79	82	52

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]					
	kein Additiv	Beispiel 1	Beispiel 2	Vgl.-Bsp. 1	Vgl.-Bsp. 3	Vgl.-Bsp. 4
240	66			80		57
270	70					61
300	72					65
360	75					70
420	76					71

Anwendungsbeispiel 4

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Entparaffinierungs-Hilfsmittel wurde ein 500SN Raffinat einer südeuropäischen Raffinerie eingesetzt, wobei die Filtrationsvolumina in ml nach in Tabelle 5 dargelegten Zeiten bestimmt wurden.

Lösemittelsystem : 45% Methylmethyleketon / 55% Toluol

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1 : 2,3

Durchführung : 1) Mischen bei 25 °C, 2) 30 min im Bad bei 5 °C, 3) 60 min im Bad

bei -19 °C Filtrationstemperatur : -18 °C

Tabelle 5

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]			
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 5
5	1	4	1	2
10	5	8	3	4
15	6	11	5	7
20	6,5	13	7	8
25	7	15	9	10
30	9	17	11	11

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]			
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 5
35	10	18	12	12
40	11	19	13	12,5
45	12	21	13,5	14
50	13	22	14	14,5
55	13,5	23	15	15,5
60	14	25	15,5	16,5
65	15	26	16	17
70	15,5	27	17	18
75	16	28	18	19
80	17	30	19	19,5
85	17,5	31	19,5	20
90	18	32	20	20,5
100	19	33	21	22
110	20	35	22	23
120	22	37	23	24
130	23	39	24	25,5
140	24	41	25	26,5
150	24,5	42	26	27,5
160	25	44	27	29
170	26	45	28	30
180	27	47	29	31
190	28	48	30	31,5
200	28,5	50	31	33
240	31	55	34	36
270	32,5	59	37	39
300	35	61	39,5	41
360	38	62	44	46
420	42		48	50

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]			
	kein Additiv	Beispiel 1	Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 5
480	45		52	54
540	48		56	57
600	51		57	59
900	58		59	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]		
	Vergleichs-beispiel 6	Vergleichs-beispiel 7	Vergleichs-beispiel 8
5	3	2	1
10	6	5	6
15	9	9	8
20	11	12	10
25	13	13	11,5
30	14	14	13
35	17	16	14,5
40	18	17	15,5
45	19	18	17
50	20	19,5	18
55	21	21	19
60	22	22	21
65	23	23	22
70	24	24	22,5
75	25	25	23
80	26	26	25
85	27	27	25,5
90	28	28	26
100	30,5	29	28

Filtrationszeit [s]	Filtrationsvolumen [ml]		
	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Vergleichs- beispiel 8
110	32	30	29
120	33	31	30,5
130	35	32,5	32
140	36,5	34	33
150	38	35	34
160	39	36	35,5
170	41	38	37
180	42	39	38
190	43	40	39
200	44	42	40
240	49	45	44,5
270	53	48	47
300	56	53	50
360	58	57	55
420	61	60	59
480		62	60

Bei den Filtrationsversuchen ist ersichtlich, dass die Filtrationen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 signifikant schneller beendet waren als unter Verwendung der Vergleichsbeispiele. Überraschend konnte auch das Volumen des abfiltrierten Öles erhöht werden. Weiterhin zeigen die Anwendungsbeispiele, dass die erfindungsgemäßen Dewaxing-Aids in einer Vielzahl unterschiedlicher Ausgangszusammensetzungen mit großem Erfolg hinsichtlich der Filtrierzeit und der erhaltenen Ausbeute an veredeltem Mineralöl eingesetzt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen, wobei eine Mineralölzusammensetzung mit einem Entparaffinierungs-Hilfsmittels (Dewaxing Aid) versehen, unter Bildung eines Paraffinniederschlags abgekühlt und der entstandene Paraffinniederschlag zumindest teilweise abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Entparaffinierungs-Hilfsmittel eine Copolymer-Mischung mit mindestens vier Copolymeren eingesetzt wird, wobei sich die Copolymeren in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten unterscheiden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren der Copolymer-Mischung mindestens 70 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung mindestens fünf Copolymeren umfasst, die sich in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten unterscheiden.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens drei der Copolymeren mindestens zwei unterschiedliche Wiederholungseinheiten umfassen, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, wobei mindestens ein erstes Copolymer, das einen höheren Anteil an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, als mindestens zwei der weiteren Copolymeren; mindestens ein zweites Copolymer, das einen höheren Anteil an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, als mindestens zwei der weiteren Copolymeren; und mindestens ein drittes Copolymer, das Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22

Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, wobei der Anteil des dritten Copolymers an Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, geringer ist als der Anteil an diesen Wiederholungseinheiten im ersten Copolymer und der Anteil des dritten Copolymers an Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, geringer ist als der Anteil an diesen Wiederholungseinheiten im zweiten Copolymer.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil eines Copolymers in der Copolymer-Mischung höchstens 50 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung einen Kristallisationsübergang im Bereich von 30°C bis 50°C aufweist.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung einen Kristallisationsübergang aufweist, wobei dessen Halbwertsbreite mindestens 8°C beträgt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung mindestens vier Copolymere umfasst und die Copolymere jeweils Wiederholungseinheiten aufweisen, die von Alkylacrylaten abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Alkylmethacrylaten abgeleitet sind.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung mindestens vier Copolymere umfasst, die Wiederholungseinheiten, die von Alkylmethacrylaten mit 16 bis 18

Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Alkylacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, enthalten.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Copolymer mit Wiederholungseinheiten, die von Alkylmethacrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Alkylacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, mindestens 30 Gew.-% an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkylacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung mindestens vier Copolymere umfasst, die Wiederholungseinheiten, die von Alkylacrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten, die von Alkylmethacrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, enthalten.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 000 bis 500 000 g/mol aufweist.
13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung durch Copolymerisation einer Monomerenmischung in einem Polymerisationsschritt hergestellt wird.
15. Entparaffinierungs-Hilfsmittel (Dewaxing Aid) zur Reduzierung des Paraffinanteils von Mineralölzusammensetzungen umfassend Copolymere mit Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten abgeleitet sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Entparaffinierungs-Hilfsmittel eine Copolymer-

Mischung mit mindestens drei Copolymeren umfasst, wobei sich die Copolymeren in der Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten unterscheiden und mindestens ein erstes Copolymer, das einen höheren Anteil an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, als mindestens zwei der weiteren Copolymeren; mindestens ein zweites Copolymer, das einen höheren Anteil an Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, als mindestens zwei der weiteren Copolymeren; und mindestens ein drittes Copolymer, das Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, und Wiederholungseinheiten aufweist, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, wobei der Anteil des dritten Copolymers an Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 19 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, geringer ist als der Anteil an diesen Wiederholungseinheiten im ersten Copolymer und der Anteil des dritten Copolymers an Wiederholungseinheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest abgeleitet sind, geringer ist als der Anteil an diesen Wiederholungseinheiten im zweiten Copolymer.

16. Entparaffinierungs-Hilfsmittel gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymer-Mischung einen Kristallisationsübergang aufweist, wobei die Halbwertsbreite desselben mindestens 8°C beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G73/04 C10G73/22 C08F220/18 C10G73/06
ADD.

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)

C10G C08F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/074578 A1 (ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]; SCHERER MARKUS [DE]; MUELLER MICHAEL [DE];) 12 September 2003 (2003-09-12) cited in the application claim 1; examples 2,4,5,12 -----	1-16
X	US 4 728 414 A (WEST THEODORE H [CA] ET AL) 1 March 1988 (1988-03-01) claim 1 -----	1-7, 13-16
X	GB 1 145 427 A (SHELL INT RESEARCH) 12 March 1969 (1969-03-12) claims 1,5 -----	1-16



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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2012

Date of mailing of the international search report

03/07/2012

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf, Julien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 03074578	A1	12-09-2003	AU 2003210270 A1 BR 0308077 A CA 2477081 A1 CN 1639212 A EP 1453872 A1 JP 4605750 B2 JP 2005526873 A KR 20080112422 A MX PA04008420 A US 2005148749 A1 WO 03074578 A1		16-09-2003 21-12-2004 12-09-2003 13-07-2005 08-09-2004 05-01-2011 08-09-2005 24-12-2008 17-05-2005 07-07-2005 12-09-2003
US 4728414	A	01-03-1988	GB 2197661 A IT 1223445 B JP 63199289 A SG 80891 G US 4728414 A		25-05-1988 19-09-1990 17-08-1988 13-12-1991 01-03-1988
GB 1145427	A	12-03-1969	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051911

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C10G73/04 C10G73/22 C08F220/18 C10G73/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C10G C08F

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/074578 A1 (ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE]; SCHERER MARKUS [DE]; MUELLER MICHAEL [DE];) 12. September 2003 (2003-09-12) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 2,4,5,12 -----	1-16
X	US 4 728 414 A (WEST THEODORE H [CA] ET AL) 1. März 1988 (1988-03-01) Anspruch 1 -----	1-7, 13-16
X	GB 1 145 427 A (SHELL INT RESEARCH) 12. März 1969 (1969-03-12) Ansprüche 1,5 -----	1-16

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juni 2012	03/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Harf, Julien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 03074578	A1 12-09-2003	AU 2003210270	A1	16-09-2003	
		BR 0308077	A	21-12-2004	
		CA 2477081	A1	12-09-2003	
		CN 1639212	A	13-07-2005	
		EP 1453872	A1	08-09-2004	
		JP 4605750	B2	05-01-2011	
		JP 2005526873	A	08-09-2005	
		KR 20080112422	A	24-12-2008	
		MX PA04008420	A	17-05-2005	
		US 2005148749	A1	07-07-2005	
		WO 03074578	A1	12-09-2003	
<hr/>					
US 4728414	A 01-03-1988	GB 2197661	A	25-05-1988	
		IT 1223445	B	19-09-1990	
		JP 63199289	A	17-08-1988	
		SG 80891	G	13-12-1991	
		US 4728414	A	01-03-1988	
<hr/>					
GB 1145427	A 12-03-1969	KEINE			
<hr/>					