



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 900 836 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.11.2003 Patentblatt 2003/45

(51) Int Cl.7: **C10L 1/14**

(21) Anmeldenummer: **98115479.2**

(22) Anmeldetag: **18.08.1998**

(54) **Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten**

Additive for mineral oils and mineral oil distillates flowability improvement

Additif pour améliorer l'écoulement d'huiles minérales et de distillats d'huile minérale

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

(30) Priorität: **08.09.1997 DE 19739271**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

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

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias, Dr.**
46147 Oberhausen (DE)
• **Reimann, Werner, Dr.**
65929 Frankfurt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 398 101 **EP-A- 0 485 774**
EP-A- 0 673 990 **EP-A- 0 733 694**
WO-A-96/18708 **GB-A- 2 189 251**
GB-A- 2 308 129 **US-A- 4 019 878**
US-A- 4 661 120

EP 0 900 836 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralödestillaten, enthaltend Fließverbesserer auf der Basis von Ethylen-Vinylester-Co- und -Terpolymeren, polaren Stickstoffverbindungen sowie Ethern und/oder Estern als Lösevermittler.

[0002] Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluss von Öl agglomerieren. Durch diese Kristallisation und Agglomeration kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften der Öle bzw. Destillate, wodurch bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralödestillate Störungen auftreten können. Beim Transport von Mineralölen durch Rohrleitungen kann das Kristallisationsphänomen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z. B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann es ferner im Winter erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralödestillaten kommt es als Folge der Kristallisation gegebenenfalls zu Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

[0003] Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer) entwickelt. Diese bewirken durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen, dass deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl kleinerer Paraffinkristalle mit veränderter Kristallform entsteht. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so dass sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20 ° tiefer liegen als bei nichtadditivierten Ölen.

[0004] Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Co- und Terpolymere des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols.

[0005] Eine weitere Aufgabe von Fließverbessereradditiven ist die Dispergierung der ausgefallenen Paraffinkristalle, d.h. die Verzögerung bzw. Verhinderung der Sedimentation der Paraffinkristalle und damit der Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern.

[0006] Im Stand der Technik sind unter anderem polare Stickstoffverbindungen als Paraffindispergatoren bekannt, die im allgemeinen zusammen mit Co- oder Terpolymeren aus Ethylen und Vinylestern zum Additivieren von Mineralölen und Mineralödestillaten verwendet werden können.

[0007] Die in vielen Fällen gewünschte Verwendung von Konzentraten aus polaren Stickstoffverbindungen als Paraffindispergatoren zusammen mit Co- und Terpolymeren aus Ethylen und Vinylestern stößt jedoch auf technische Schwierigkeiten, da diese Substanzen nur sehr schlecht ineinander löslich sind. Im Stand der Technik werden daher verschiedene Lösevermittler vorgeschlagen, deren Wirkung jedoch vielfach unbefriedigend ist.

[0008] DE-A-40 19 623 offenbart Kristallisationsinhibitoren für Paraffine in Erdölfraktionen, die aus Fettaminen und Lösungen von Benzoe- oder Ameisensäure in Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol bestehen.

[0009] EP-A-0 104 015 offenbart die Verwendung schwacher organischer Säuren, insbesondere aromatischer Säuren wie Benzoesäure, Alkylphenole und Alkarylsulfonsäuren zur Verbesserung der Löslichkeit von Stickstoffverbindungen in Ölen.

[0010] US-4 210 424 offenbart die Verwendung von Polymeren, die von Carbonsäureestern abgeleitet sind und Alkylseitenketten von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen tragen, und/oder von C₈-C₁₈-Alkanolen als Lösevermittler in Zusammensetzungen aus Ethylencopolymeren, Paraffinwachsen und Stickstoffverbindungen.

[0011] EP-A-0 733 694 offenbart Lösemittelgemische aus aliphatischer oder alicyclischen Alkoholen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen und aromatischen Kohlenwasserstoffen im Verhältnis 10:1 bis 1:2. Die Lösemittel werden verwendet, um zusammen mit öllöslichen Additiven, die NR-Gruppen enthalten, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest von 8 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, eine homogene Mischung zu bilden.

[0012] EP-A-0 485 774 offenbart Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, enthaltend geringe Mengen

- A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und
- B) Copolymere, die

- a) zu 10 bis 90 mol-% aus einem oder mehreren Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten mit C₁- bis C₃₀-Alkylketten und
- b) zu 5 bis 60 mol-% aus einer oder mehreren ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydride

und

c) zu 5 bis 60 mol-% aus einem oder mehreren Alkylvinylethern mit C₁₈bis C₂₈-Alkylseitenketten bestehen

und das Gewichtsverhältnis von A zu B zu 60 bis 95 zu 5 beträgt, welche Phthalate enthalten können.

5

[0013] EP-A-0 398 101 offenbart Umsetzungsprodukte von Aminoalkylenpolycarbonsäuren mit sekundären Aminen und ihre Verwendung als Zusatz zu Mitteldestillaten gegebenenfalls zusammen mit als Fließverbesserern an sich bekannten Ethylencopolymerisaten und Leitfähigkeitsverbesserern, wobei 2-EH-Phthalat enthalten sein kann.

10

[0014] Die Aufgabe bestand somit darin, effizientere Lösevermittler zwischen den polaren Stickstoffverbindungen und den Ethylen/Vinylester-Co- und Terpolymeren zu finden.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Ether und Ester sowie deren Mischungen ausgezeichnete Lösevermittler für diese Fließverbessererzusammensetzungen sind.

15

[0016] Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem EthylenNinylester-Co- oder Terpolymeren und mindestens einem stickstoffhaltigen Paraffindispersgator, welcher eine polare, niedermolekulare oder polymere öllösliche Verbindung ist, die eine oder mehrere mit mindestens einer C₈-C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthält, und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈-C₂₆-Alkylgruppen ableitet, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Mischung Ether und/oder Ester als Lösevermittler enthält, wobei

20

a) die Ether der Formel 1 entsprechen



25

worin R für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und R' für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,

b) die Ester sich von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen (Säurerest) und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen (Alkoholrest) ableiten, oder

30

c) die Ether und/oder Ester cyclisch sind, wobei R und R' bzw. der Säure- und Alkoholrest einen Ring mit 8 bis 22 Ringgliedern bilden.

35

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten, dadurch gekennzeichnet, dass man ihnen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

[0018] R sowie der Säurerest stehen vorzugsweise für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen. R' sowie der Alkoholrest stehen vorzugsweise für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen.

40

[0019] Als Beispiele für Ether seien Dihexylether, Dioctylether, Di-(2-Ethylhexyl)ether, und als Beispiele für Ester seien Ölsäure-Eicosylester, 2-Ethylhexylstearat, 2-Ethylhexylsäure-butytrat, Octansäureethylester, Hexansäureethylester, 2-Ethylhexylsäurebutylester, 2-Ethylhexylbutytrat und 2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester genannt.

[0020] Handelt es sich bei den Lösevermittlern um Ester, so ist die Verwendung von Monound Diestern von sowohl Dialkoholen als auch Dicarbonsäuren bevorzugt. Als Beispiele für Ester seien Adipinsäure-di(2-Ethylhexyl-ester), 2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butytrat, 2-Ethylhexandiol-(1,3)-di-n-butytrat genannt.

45

[0021] Es ist weiterhin bevorzugt, dem Additiv neben den Ethern und/oder Estern bis zu 30 Gew.-% Alkylphenol-Aldehydharze und/oder bis zu 10 Gew.-% Alkohole, Aldehyde und/oder Acetale (jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung) zuzusetzen. Die Mischungen können weiterhin aliphatische und/oder aromatische Lösemittel enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Ether und Ester enthaltende Mischungen, wie sie beispielsweise als Nebenprodukt bei der Oxosynthese entstehen, verwendet.

50

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein aus der Oxosynthese stammendes, hier im folgenden als MS bezeichnetes Lösemittelgemisch als Lösungsvermittler zugesetzt.

[0023] MS ist eine Mischung aus einer Reihe von aliphatischen und cyclischen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Hauptbestandteile von MS können folgender Tabelle entnommen werden:

55

Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Di-2-ethylhexylether	10 - 25
2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester	10 - 25

EP 0 900 836 B1

(fortgesetzt)

Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
C ₁₆ -Lactone	4 - 20
2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butyrat	5 - 15
2-Ethylhexanol	4 - 10
C ₄ - bis C ₈ -Acetale	2 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
Ether und Ester ≥ C ₂₀	0 - 20

[0024] Als Ethylen/Vinylester-Co- bzw. -Terpolymere sind alle bekannten Co- bzw. Terpolymere dieses Typs und deren Mischungen einsetzbar, die bereits für sich alleine genommen die Kaltfließigenschaften von Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten verbessern. Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10- 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen;

die aus DE-A-34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

die in EP-A-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymere;

die aus EP-A-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisat und einem EthylenVinylacetat-Copolymer;

die in EP-A-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;

die in EP-A-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/i-Butylvinylether-Terpolymere;

die in EP-A-0 491 225 offenbarten Mischpolymerisate des Ethylens mit Alkylcarbonsäurevinylestern;

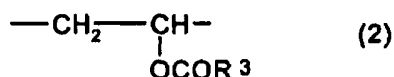
die aus EP-A-0 493 769 bekannten Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10-35 Gew.-% Vinylacetat und 1 - 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;

die in DE-A-196 20 118 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂-C₂₀-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1; und

die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 20 119.5 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂-C₂₀-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

[0025] Bevorzugt sind solche Ethylen-Vinylester-Co- oder Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 60-90 Gew.-% sowie deren Mischungen.

[0026] Besonders bevorzugte Terpolymere aus Ethylen und Vinylestern sind solche, die neben 65 bis 94 Mol-% der vom Ethylen und 5 bis 35 Mol-% von Vinylacetat abgeleiteten Struktureinheiten noch 1 bis 25 Mol-% von Struktureinheiten der Formel (2)



aufweisen, worin R³ für gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl steht, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist. Die für die Additivmischung verwendeten Co- und Terpolymere können neben den genannten Monomereinheiten auch noch bis zu 5 Mol-% von Monomereinheiten enthalten, die sich von Olefinen wie etwa Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester, Isobutylen oder von höheren Olefinen mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen wie beispiels-

weise Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen ableiten.

[0027] Als Paraffin-Dispergatoren sind beispielsweise polare, niedermolekulare oder polymere öllösliche Verbindungen geeignet, die

- 5 - eine oder mehrere mit mindestens einer C₈-C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthalten
- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen tragen, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈-C₂₆-Alkylgruppen ableiten.

10 **[0028]** Bevorzugt sind von den obengenannten Paraffin-Dispergatoren die polaren stickstoffhaltigen Verbindungen.

[0029] Als monomere polare stickstoffhaltige Verbindungen können beispielsweise die folgenden Substanzen eingesetzt werden:

[0030] In EP-A-0 413 279 werden geeignete Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobisactonen mit Aminen beschrieben.

15 **[0031]** Auch die in EP-A-0 061 894 offenbarten öllöslichen Umsetzungsprodukte des Phthalsäureanhydrids mit Aminen können in Mischung mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren verwendet werden.

Ferner sind die aus EP-A-0 597 278 bekannten Umsetzungsprodukte von Aminoalkylencarbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen als monomere stickstoffhaltige Verbindungen geeignet.

20 **[0032]** Als polymere polare stickstoffhaltige Verbindungen werden bevorzugt Copolymere oder Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäure eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise:

Die aus EP-A-0 154 177 bekannten Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid mit primären Monoalkylaminen und aliphatischen Alkoholen;

25 die aus EP-A-0 436 151 bekannten Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen wie Styrol mit Dialkylaminen;

30 die in EP-A-0 283 293 offenbarten Copolymere auf der Basis von aliphatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymere sowohl Ester- als auch Amidgruppen aufweist, von denen jede eine Alkylgruppe mindestens 10 Kohlenstoffatome enthält;

35 die aus EP-A-0 436 151 bekannten Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen wie Styrol mit Dialkylaminen;

die in EP-A-0 606 055 beschriebenen Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen;

40 die aus EP-A-0 688 796 bekannten Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Olefinen mit mindestens 3 C-Atomen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten durch polymeranaloge Umsetzung mit Polyetheraminen oder Alkanolaminen in Imid-, Amid- und Ammonium-Einheiten überführt wurden;

45 die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 45 603.7 beschriebenen statistischen Co- und Terpolymere auf der Basis von Ethylen, α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden sowie gegebenenfalls weiteren α,β -ungesättigten Verbindungen, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten zu einem hohen Anteil als Imideinheiten vorliegen und in geringerem Anteil als Amid/Ammoniumsalzeinheiten.

50 **[0033]** Die erfindungsgemäßen Mischungen werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Konzentraten zugesetzt. Diese Konzentrate enthalten vorzugsweise 1 bis 70, insbesondere 5 bis 60 Gew.-% an Vinylester-Copolymeren und Paraffindispergatoren im Verhältnis 1:10 bis 10:1, insbesondere im Verhältnis 1:5 bis 5:1 und 1 bis 60 Gew.-% insbesondere 5 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Lösungsmittel. Der Rest auf 100 % können aliphatische, aromatische Lösemittel sowie Alkylphenolharze, Alkohole, Aldehyde und/oder Acetale sein. Durch die erfindungsgemäßen Mischungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten

55 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Mischungen, bezogen auf das Destillat.

[0034] Mit dem gleichen Ergebnis, die Wirksamkeit als Fließverbesserer für bestimmte Substrate zu optimieren, können die erfindungsgemäßen Mischungen auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen ver-

bessern, wie etwa Kammpolymere. Unter Kammpolymeren versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers - Structure and Properties; N. A. Platé and V. P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z. B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP-A-0 153 176), Copolymere aus einem C₆-C₂₄- α -Olefin und einem N-C₆- bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0035] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Mischungen mit Kammpolymeren beträgt 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.

[0036] Die erfindungsgemäßen Mischungen sind geeignet, die Kaltfließigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Sie sind für die Verwendung mit Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Die Konzentrate zeigen eine deutlich verbesserte Lagerstabilität vor allem bei niedrigen Temperaturen.

[0037] Die neuen Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachsungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven oder Schlamminhibitoren. Die Zugabe dieser Additive zum Öl kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Mischung oder auch separat erfolgen.

Beispiele

[0038]

A) Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 160 mPas, 58 gew.-%ig in Kerosin.

B) Ethylen-Vinylacetat-Versaticsäurevinylester-Terpolymer mit 31 Gew.-% Vinylacetat, 4 Gew.-% Versaticsäurevinylester und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 180 mPas.

C) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C_{14/16}- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, 50 gew.-%ig in Solvent Naphtha (gemäß EP-A-0 606 055).

D) Nonylphenol-Formaldehydharz gemäß DE-A-31 42 955, hergestellt durch sauer katalysierte Kondensation von p-Nonylphenol und Formaldehyd, 50 %ig in Solvent Naphtha.

E) Mischung aus C+D im Verhältnis 1:1

F) Amid-ammoniumsalz eines Spirobis lactons gemäß EP-A-0 413 279, 50 gew.-%ig in Solvent Naphtha.

MS) Lösemittelgemisch bestehend aus folgenden Hauptkomponenten:

Di-2-Ethylhexylether	20 %
2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester	14 %
C ₁₆ -Lactone	17 %
2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butyrat	10 %
2-Ethylhexylbutyrat	5 %
2-Ethylhexanol	5 %
C ₄ - bis C ₈ -Acetale	10 %
Ether/Ester \geq C ₂₀	19 %

[0039] Die oben aufgeführten Wirkstoffe werden gemäß den in Tabellen 1 und 2 angegebenen Mengen bei 80°C unter Rühren homogenisiert. Anschließend wird die Stabilität der Lösungen nach 3-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 60°C optisch beurteilt.

EP 0 900 836 B1

Tabelle 1:

Ether und Ester als Lösevermittler. Alle Angaben in Gew.-%.							
A	B	C	F	E	Lösevermittler	23°C	60°C
5		50			- (Vergleich)	2-phasig	2-phasig
			50		- (Vergleich)	2-phasig	2-phasig
				50	- (Vergleich)	2-phasig	2-phasig
10				33	- (Vergleich)	2-phasig	2-phasig
				40	20 % Kerosin (Vergleich)	2-phasig	trübe
		40			20 % Kerosin (Vergleich)	2-phasig	klar
15				40	20 % Solvent Naphtha (Vergleich)	2-phasig	trübe
			40		20 % Solvent Naphtha (Vergleich)	2-phasig	trübe
				30	10 % MS	trüb, homogen	trüb, homogen
20		40			20 % MS	trüb, homogen	klar, homogen
				40	20 % MS	trüb, homogen	klar, homogen
25				27	20 % MS	trüb, homogen	klar, homogen
		40			20 % Dihexylether	trüb,	klar,
		50			-(Vergleich)	2-phasig	2-phasig
30						homogen	homogen
			40		20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen
35				40	20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen
				27	20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen
40		40			20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen
			40		20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen
45				40	20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen
				27	20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen
50				40	20 % Hexansäureethylester	trüb, homogen	klar, homogen
				27	20 % Octansäureethylester	trüb, homogen	klar, homogen
55		25		50	25% MS	klar, homogen	klar, homogen
		34		33	33% MS	trüb,	klar,

EP 0 900 836 B1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Ether und Ester als Lösevermittler. Alle Angaben in Gew.-%.							
A	B	C	F	E	Lösevermittler	23°C	60°C
						homogen	homogen
	25			50	25 % Dihexylether	klar, homogen	klar, homogen
	34			33	33 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen
	25			50	25 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen
	34			33	33 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	trüb, homogen
53				27	20 % Ölsäure-Eicosylester	trüb, homogen	klar, homogen
53		27			20 % 2-Ethylhexylstearat	trüb, homogen	klar, homogen
50		50			- (Vergleich)	2-phasig	2-phasig
53			27		20 % 2-Ethylhexylstearat	trüb, homogen	klar, homogen
53				27	20 % 2-Ethylhexylstearat	trüb, homogen	klar, homogen

[0040] Bei erneutem Erwärmen bleiben die erfindungsgemäßen Mischungen homogen.

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

[0041]

Solvent Naphtha @Shellsol AB @Solvesso 150	aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C
@Solvesso 200	aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C
@Exxsol	Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise @Exxsol D60: 187 bis 215°C
@ISOPAR (Exxon)	isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise @ISOPAR L: 190 bis 210°C
@Shellsol D	hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

Patentansprüche

1. Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder Terpolymeren und mindestens einem stickstoffhaltigen Paraffindispersgator, welcher eine polare, niedermolekulare oder polymere öllösliche Verbindung ist, die eine oder mehrere mit mindestens einer C₈-C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthält, und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Amininen mit einer oder zwei C₈-C₂₆-Alkylgruppen ableitet, **dadurch gekennzeichnet, daß** die genannte Mischung Ether und/oder Ester als Lösever-

mittler enthält, wobei

a) die Ether der Formel 1 entsprechen



worin R für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und R' für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,

b) die Ester sich von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen (Säurerest) und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen (Alkoholrest) ableiten, oder

c) die Ether und/oder Ester cyclisch sind, wobei R und R' bzw. der Säure- und Alkoholrest einen Ring mit 8 bis 22 Ringgliedern bilden.

2. Additiv nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reste R 5 bis 22 und die Reste R' 2 bis 22 Kohlenstoffatome umfassen.

3. Additiv nach Anspruch 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** MS als Lösevermittler verwendet wird, wobei MS folgende Zusammensetzung aufweist:

Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Di-2-ethylhexylether	10 - 25
2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester	10 - 25
C ₁₆ -Lactone	4 - 20
2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butyrat	5 - 15
2-Ethylhexanol	4 - 10
C ₄ - bis C ₈ -Acetale	2 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
Ether und Ester ≥ C ₂₀	0 - 20

4. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich bis zu 10 Gew.-% Alkohole und/oder bis zu 30 Gew.-% Alkylphenol-Aldehydharze enthält.

5. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens ein Copolymer aus Ethylen und einem oder mehreren Vinylestem enthält.

6. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Terpolymer enthält, das neben 65 bis 94 Mol-% der vom Ethylen und 5 bis 35 Mol-% von Vinylacetat abgeleiteten Struktureinheiten noch 1 bis 25 Mol-% von Struktureinheiten der Formel (2)



aufweist, worin R³ für gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl steht, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist.

7. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zusetzt.

8. Mineralöle und Mineralöldestillate, enthaltend Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

Claims

1. An additive for improving the flow properties of paraffin-containing mineral oils and mineral oil distillates, comprising a mixture of at least one ethylene/vinyl ester copolymer or terpolymer and at least one nitrogen-containing paraffin dispersant which is a polar, low-molecular-weight or polymeric oil-soluble compound which contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain and/or carries one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆-alkyl groups, wherein said mixture contains ethers and/or esters as a solubilizer, where

a) the ethers conform to the formula 1



in which R is a linear or branched alkyl or alkenyl group having 4 to 30 carbon atoms, and R' is a linear or branched alkyl or alkenyl group having 1 to 30 carbon atoms,

b) the esters are derived from monobasic or polybasic carboxylic acids having linear or branched alkyl or alkenyl groups having 5 to 22 carbon atoms (acid radical) and from monohydric or polyhydric alcohols having linear or branched alkyl or alkenyl groups having 2 to 22 carbon atoms (alcohol radical), or

c) the ethers and/or esters are cyclic, with R and R' or the acid and alcohol radicals forming a ring having 8 to 22 ring members.

2. An additive as claimed in claim 1, wherein the radicals R have from 5 to 22 carbon atoms and the radicals R' have from 2 to 22 carbon atoms.

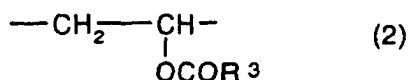
3. An additive as claimed in claim 1 and/or 2, wherein the solubilizer is MS, MS having the following composition:

Constituent	Concentration range (% by wt.)
Di-2-ethylhexyl ether	10 - 25
2-Ethylhexyl 2-ethylhexanoate	10 - 25
C ₁₆ lactones	4 - 20
2-Ethylhexyl butyrate	3 - 10
2-Ethylhexane-1,3-diol mono-n-butyrate	5 - 15
2-Ethylhexanol	4 - 10
C ₄ - to C ₈ -acetals	2 - 10
2-Ethylhexane-1,3-diol	2 - 5
Ethers and esters \geq C ₂₀	0 - 20.

4. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 3, which additionally contains up to 10% by weight of alcohols and/or up to 30% by weight of alkylphenol-aldehyde resins.

5. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 4, which contains at least one copolymer of ethylene and one or more vinyl esters.

6. An additive as claimed in one or more of claims 1 to 5, which contains a terpolymer which, in addition to from 65 to 94 mol% of structural units derived from ethylene and from 5 to 35 mol% of structural units derived from vinyl acetate, also contains from 1 to 25 mol% of structural units of the formula (2)



in which R³ is saturated, branched C₆-C₁₆-alkyl containing a tertiary carbon atom.

7. A process for improving the flow properties of mineral oils and mineral oil distillates, which comprises adding additives as claimed in one or more of claims 1 to 6.
8. A mineral oil and mineral oil distillate containing additives as claimed in one or more of claims 1 to 6.

5

Revendications

1. Additif pour améliorer la fluidité d'huiles minérales et de distillats d'huiles minérales paraffiniques, contenant un mélange d'au moins un co- ou. terpolymère éthylène/ester de vinyle et d'au moins un agent dispersant azoté de la paraffine, qui est un composé polaire, de faible masse moléculaire ou polymère oléosoluble, qui contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués avec au moins une chaîne alkyle en C₈ à C₂₆, et/ou porte un ou plusieurs groupes ammonium, qui dérive d'amines avec un ou deux groupes alkyle en C₈ à C₂₆, **caractérisé en ce que** le mélange indiqué contient comme agent solubilisant des éthers et/ou des esters, dans lesquels

15

- a) les éthers correspondent à la formule 1



20

dans laquelle R représente des groupes alkyle ou alcényle linéaires ou ramifiés avec de 4 à 30 atomes de carbone et R' représente des groupes alkyle ou alcényle linéaires ou ramifiés avec de 1 à 30 atomes de carbone,

- b) les esters dérivent d'acides carboxyliques mono- ou polyvalents ayant des groupes alkyle ou alcényle linéaires ou ramifiés avec de 5 à 22 atomes de carbone (reste acide) et d'alcools mono- ou polyhydroxylés ayant des groupes alkyle ou alcényle linéaires ou ramifiés avec de 2 à 22 atomes de carbone (reste alcool), ou
- C) les éthers et/ou esters sont cycliques, dans lesquels R et R' ou le reste acide et alcool forment un cycle avec de 8 à 22 chaînons de cycle.

25

2. Additif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les groupes R comprennent de 5 à 22 et les groupes R' de 2 à 22 atomes de carbone.
3. Additif selon la revendication 1 et/ou 2, **caractérisé en ce qu'on** utilise un mélange MS comme agent solubilisant, dans lequel MS présente la composition suivante :

35

Constituant	Gamme de concentration (% en poids)
di-2-éthylhexyléther ester 2-éthylhexylique	10-25
d'acide 2-éthylhexylique	10-25
lactone en C ₁₆	4-20
butyrate de 2-éthylhexyle 2-éthylhexanediol-(1,3)-mono-n-butyrate	3-10
2-éthylhexanol	5-15
acétals en C ₄ à C ₈	4-10
2-éthylhexane-(1,3)-diol	2-10
éther et ester ≥ C ₂₀	2-5
	0-20

40

45

4. Additif selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus jusqu'à 10 % en poids d'alcools et/ou jusqu'à 30 % en poids de résines alkylphénol-aldéhyde.
5. Additif selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins un copolymère d'éthylène et un ou plusieurs esters de vinyle.
6. Additif selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** contient un terpolymère, qui présente en plus de 65 à 94 % en mole de motifs de structure dérivés de l'éthylène et de 5 à 35 % en mole dérivés de l'acétate de vinyle encore 1 à 25 % en mole de motifs de structure de formule (2)

55



5

dans laquelle R³ représente un groupe alkyle saturé, ramifié en C₆ à C₁₆ qui présente un atome de carbone tertiaire.

10

7. Procédé pour l'amélioration de la fluidité d'huiles minérales et de distillats d'huiles minérales, **caractérisé en ce qu'on** ajoute des additifs selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6.

15

8. Huiles minérales et distillats d'huiles minérales, contenant des additifs selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6.

20

25

30

35

40

45

50

55