(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 58 887 A1** 2006.10.19

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **197 58 887.5**
(22) Anmeldetag: **08.07.1997**
(43) Offenlegungstag: **19.10.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08L 31/00*** (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)
C10M 145/06 (2006.01)

(62) Teilung aus:
197 29 056.6

(71) Anmelder:
Clariant GmbH, 65843 Sulzbach, DE

(72) Erfinder:
Krull, Matthias, 46147 Oberhausen, DE; Reimann, Werner, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Neuhaus, Ulrike, 46147 Oberhausen, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

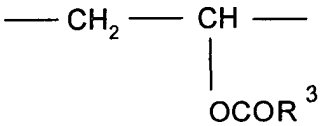
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Fließverbesserer für Mineralöle**

(57) Hauptanspruch: Mischungen, enthaltend
A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend
a) 65 bis 94 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

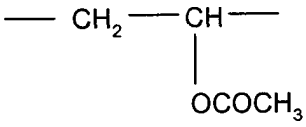
$-CH_2-CR^1R^2-$ 1

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
b) 1 bis 25 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



2

worin R^3 gesättigtes, verzweigtes C_6-C_{16}-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und
c) 5 bis 35 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



3

wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 6 und 35 mol-% liegt, und
B2) ein Ethylen/Vinylester-Copolymer, enthaltend 5 bis 35 mol-% an vom Vinylester abgeleiteten Struktureinheiten, neben den von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten, oder
B3) ein Ethylen/Vinylester/Olefin-Terpolymer,
dadurch gekennzeichnet, daß R^3 mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Copolymerisaten aus Ethylen und Vinylestern tertiärer Carbonsäuren sowie deren Verwendung als Fließverbesserer für Mineralöle.

[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. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften dieser Öle bzw. Destillate, wodurch beispielsweise bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Bei Mineralölen kann dieses Kristallisationsphänomen beim Transport durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann die Ausfällung von Paraffinen Schwierigkeiten verursachen. So kann es im Winter unter Umständen erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfung der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und gegebenenfalls 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 (sogenannten Fließverbesserer oder Paraffin-Inhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, 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 von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Ein Teil der Wirkung der Additive wird auch durch eine Dispergierung der Paraffinkristalle erklärt. 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] Das Fließ- und Kälteverhalten von Mineralölen und Mineralöldestillaten wird durch Angabe des Pour-Points (bestimmt nach ISO 3016) und des Cold-Filter-Plugging-Points (CFPP; bestimmt nach EN 116) beschrieben. Beide Kenngrößen werden in °C gemessen.

[0005] Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols. So setzt man nach der DE-A-11 4 799 Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoffen mit einem Siedepunkt zwischen etwa 120 und 400°C öllösliche Mischpolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1.000 und 3.000 zu. Bevorzugt werden Mischpolymerisate, die etwa 60 bis 99 Gew.-% Ethylen und etwa 1 bis 40 Gew.-% Vinylacetat enthalten. Sie sind besonders wirksam, wenn sie durch radikalische Polymerisation in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 70 bis 130°C und Drücken von 35 bis 2.100 atü hergestellt wurden (DE-A-19 14 756).

Stand der Technik

[0006] Im Stand der Technik sind auch Mischungen von Copolymeren als Fließverbesserer beschrieben.

[0007] DE-A-22 06 719 offenbart Mischungen von Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren mit unterschiedlichen Comonomergehalten zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens von Mitteldestillaten.

[0008] DE-A-20 37 673 offenbart synergistische Mischungen von Ethylen-Vinylester-Copolymeren verschiedener Molekulargewichte als Fließverbesserer.

[0009] EP-A-0 254 284 offenbart Mischungen aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren mit Ethylen/Vinylacetat/Diisobutylen-Terpolymeren als Fließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate.

[0010] EP-A-0 648 247 offenbart Mischungen von mindestens 2 verschiedenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren und deren Verwendung als Fließverbesserer für Mineralöle, wobei die Copolymeren zunächst verseift und dann wieder verestert werden.

[0011] EP-A-0 648 257 offenbart Mischungen aus mindestens 2 Ethylen/Vinylester-Copolymeren, wobei die

Vinylester sich von Carbonsäuren mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen ableiten.

[0012] EP-B-0 648 258 offenbart ternäre Mischungen aus Ethylen/Vinylester-Copolymeren, wobei eine der Mischungskomponenten zwischen 7,5 und 35 und -% des Vinylester-Comonomeren und eine weitere der Mischungskomponenten unter 10 mol -% der Vinylester-Comonomeren enthält.

[0013] EP-A-0 113 581 offenbart Mischungen aus zwei Ethylen/Vinylester-Copolymeren, in denen der Vinylester aus Carbonsäuren von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist. Eines der Copolymere ist ein Paraffinkristallkeimbildner, während das andere Copolymer ein Wachstumshemmer ist.

[0014] EP-A-0 741 181 offenbart Mischungen aus zwei Copolymeren, von denen mindestens eines Vinylester mit Alkyl- oder Alkenylresten mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen als Comonomere enthält.

[0015] Die Wirksamkeit der bekannten Zusatzstoffe zur Verbesserung der Eigenschaften von Mineralölfraktionen ist u.a. abhängig von der Herkunft des Mineralöls, aus dem sie gewonnen wurden und damit insbesondere von dessen Zusammensetzung Additive, die zur Einstellung bestimmter Eigenschaftswerte von Fraktionen eines Rohöls hervorragend geeignet sind, können daher bei Destillaten von Rohölen anderen Ursprungs zu völlig unbefriedigenden Ergebnissen führen.

[0016] Inzwischen stehen Additive zur Verfügung, die einen breiten Anwendungsbereich haben, d.h. die Fließeigenschaften von Mineralölen und Mineralölfraktionen unterschiedlicher Herkunft bei tiefen Temperaturen deutlich verbessern. Dennoch gibt es Fälle, in denen sich sie sich als wenig oder gar nicht brauchbar erweisen, beispielsweise weil sie nur wenig zur Erhöhung der Fließfähigkeit in der Kälte beitragen. Die Ursachen hierfür sind vielfältig; die Erschließung bisher nicht genutzter Rohstoffe, die geänderter Verarbeitung der Primärprodukte und neue Anforderungen des Marktes seien als Beispiele genannt. Nachteilig bei vielen Additiven ist weiterhin, daß sie die Filtrierbarkeit von Mineralöldestillaten oberhalb des Cloud Points beeinträchtigen.

[0017] Zur Verhinderung der Filtrationsprobleme müssen daher spezielle Mischbedingungen wie hohe Temperatur von Mineralöl und/oder Additiv eingehalten werden, was insbesondere für die Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren gilt. Terpolymere aus Ethylen, Vinylacetat und Vinylestern von Neocarbonsäuren (Versaticsäuren) zeichnen sich dagegen durch eine sehr gute Löslichkeit aus, aber erniedrigen den CFPP insbesondere bei höheren Comonomergehalten nicht in ausreichendem Maß. Ein weiteres Problem stellt die Lagerung der Additivkonzentrate dar. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der vergleichsweise hohen Dichte der Copolymeren kommt es vor allem bei niedrigen Lagertemperaturen zur Sedimentation im Lagerbehälter.

Aufgabenstellung

[0018] Es bestand daher die Aufgabe, Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate zu finden, die sowohl zu einer sehr guten CFPP-Erniedrigung führen, als auch in der Kälte hinreichend löslich sind, um die bei den Fließverbesserern des Standes der Technik auftretenden Filtrationsprobleme zu vermeiden. Außerdem soll eine verbesserte Sedimentationsstabilität der Konzentrate (Suspensionen) auch bei niedrigen Temperaturen erreicht werden.

[0019] Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen, die ein Terpolymer aus Ethylen, Vinylacetat und einem Neocarbonsäurevinylester und ein Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat enthalten, eine Lösung dieser Aufgabe darstellen. Eine weitere Lösung der Aufgabe bilden Mischungen aus zwei der genannten Terpolymere mit unterschiedlichen Comonomergehalten und/oder Molekulargewichten, sowie aus einem der genannten Terpolymere und aus Ethylen/Vinylacetat/Olefin-Terpolymeren.

[0020] Gegenstand der Erfindung sind Mischungen, enthaltend

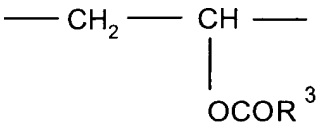
A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) 65 bis 94 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

$$-CH_2-CR^1R^2- \qquad 1$$

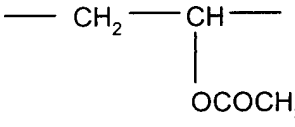
worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

b) 1 bis 25 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



2

worin R^3 gesättigtes, verzweigtes C_6-C_{16}-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und
c) 5 bis 35 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



3

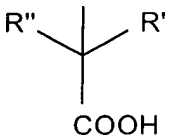
wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 6 und 35 mol-% liegt,
und mindestens eine der folgenden Komponenten B1) bis B3)
B1) ein weiteres Copolymer wie unter A) beschrieben, oder
B2) ein Ethylen/Vinylester-Copolymer, enthaltend 5 bis 35 mol-% an vom Vinylester abgeleiteten Struktureinheiten, neben den von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten, oder
B3) ein Ethylen/Vinylester/Olefin-Terpolymer,

dadurch gekennzeichnet, daß R^3 mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist.

[0021] Bevorzugte Vinylester für die Komponente B2) sind Vinylacetat und Vinylpropionat. Bevorzugte Vinylester für die Komponente B3) sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylhexanoat, Vinyllaurat und Vinylester von Neocarbonsäuren, hier insbesondere von Neononan-, Neodecan- und Neoundecansäure. Bevorzugte Olefine sind Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester, Isobutylen oder höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen.

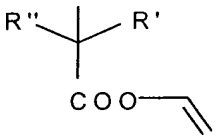
[0022] Das Mischungsverhältnis zwischen den Komponenten A) und B) beträgt vorzugsweise von A:B = 20:1 bis 1:20, insbesondere von 10:1 bis 1:10 nach Gewicht.

[0023] R^1 und R^2 bedeuten vorzugsweise Wasserstoff. R^3 bedeutet vorzugsweise einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Neoalkylrest mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Die Neoalkylsäuren, von denen sich die oben genannten Neoalkylreste ableiten lassen, werden durch die Formel 3 beschrieben:



3

[0024] R' und R" sind lineare Alkylreste mit zusammen vorzugsweise 5 bis 9, insbesondere 6 bis 8 und speziell 7 oder 8 Kohlenstoffatomen. Der zur Copolymerisation verwendete Vinylester hat demzufolge die Formel 4:



4

[0025] Vorzugsweise handelt es sich um die Vinylester der Neononan-, Neodecan- und Neoundecansäure. Copolymer A) enthält vorzugsweise 1 bis 15 mol-% der Struktureinheiten der Formel 2.

[0026] Die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 liegt vorzugsweise zwischen 6 und 20 mol-%.

[0027] Die für die erfindungsgemäßen Mischungen verwenden Copolymere sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt ist dabei die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von vorzugsweise 50 bis 400, insbesondere 100 bis 300 MPa und Temperaturen

von vorzugsweise 50 bis 300, insbesondere 100 bis 250°C. Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie
Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid,
t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt.

[0028] Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Mischungen Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas. Die gewünschte Schmelzviskosität der Mischungen wird durch Variation des Mischungsverhältnisses der Copolymeren eingestellt.

[0029] Die unter A), B1), B2) und B3) genannten Copolymere können bis zu 5 mol-% weiterer Comonomere enthalten. Solche Comonomere können beispielsweise Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester mit C_1- bis C_{20}-Alkylresten, Isobutylen oder höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen sein. Bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen.

[0030] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738).

[0031] Die erfindungsgemäßen Mischungen werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Diese Lösungen oder Dispersionen enthalten vorzugsweise 1 bis 90, insbesondere 5 bis 80 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischungen. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ®Shellsoll AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol, ®ISOPAR- und ®Shellsol D-Typen. Die angegebenen Lösemittelgemische enthalten unterschiedliche Mengen an aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Aliphaten können geradkettig (n-Paraffine) oder verzweigt sein (iso-Paraffine). Aromatische Kohlenwasserstoffe können mono-, di- oder polyzyklisch sein und gegebenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen. Durch die erfindungsgemäßen Mischungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Mischungen, bezogen auf das Destillat.

[0032] 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 Kaltfließeigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die ein Paraffindispergierung bewirken (Paraffindispergatoren), sowie Kammpolymere.

[0033] Paraffindispergatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispergatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (US-4 211 534). Andere Paraffindispergatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β-ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobislactonen mit Aminen (EP-A-0 413 279) und nach EP-A-0 606 055 Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β-ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β-ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkenylether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispergatoren geeignet.

[0034] 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 Homopolymeren, 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 C_6-C_{24}-α-Olefin und einem N-C_6- bis C_{22}-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 Paraffindispergatoren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0036] Die erfindungsgemäßen Mischungen sind geeignet, die Kaltfließeigenschaften 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 400°C sieden, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Vorteile der erfindungsgemäßen Mischungen sind ihr CFPP-Synergismus gegenüber den Einzelkomponenten und eine gute Filtrierbarkeit der additivierten Öle oberhalb des Cloud Point, obwohl einzelne Komponenten nicht filtrierbar sind. Die Konzentrate zeigen eine deutlich verbesserte Lagerstabilität 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.

Ausführungsbeispiel

[0038] Es wurden die folgenden Mischungen hergestellt (die Abkürzungen bedeuten E = Ethylen, VA = Vinylacetat, VeoVa = Neodecansäurevinylester, V_{140} = Schmelzviskosität bei 140°C gemessen nach ISO 3219):

A) E/VA-Copolymer mit 32 % VA, V_{140} = 125 mPas
B) E/VA-Copolymer mit 28 % VA, V_{140} = 300 mPas
C) E/VA/Diisobutylen-Terpolymer mit 25 % VA, 5 % Diisobutylen, V_{140} = 280 mPas
D) E/VA/VeoVa-Terpolymer mit 25 % VA, 9,5 % VeoVa, V_{140} = 850 mPas gemäß EP 493769
E) E/VA/VeoVa-Terpolymer mit 31 % VA, 8 % Neodecansäurevinylester, V_{140} = 110 mPas gemäß EP 493769
F) E/VA/VeoVa-Terpolymer mit 32 % VA, 11 % Neodecansäurevinylester, V_{140} = 260 mPas gemäß EP 493769
G) E/VA/VeoVa-Terpolymer mit 31 % VA, 9 % Neodecansäurevinylester und V_{140} = 230 mPas

Tabelle 1: Charakterisierung der Testöle (Angaben in °C)

	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4	Testöl 5
Siedebeginn	174	166	180	166	165
20 % Siedepunkt	204	209	268	214	109
50 % Siedepunkt	239	252	307	282	243
90 % Siedepunkt	328	315	350	356	327
Siedeende	367	337	336	376	357
Cloud Point	-8	-12	0	+4,2	-7,2
CFPP	-10	-16	-3	+3	-9

Löslichkeit der Polymermischungen

[0039] Die Löslichkeit der Polymere und deren Mischungen wurde in einem Filtrationstest wie folgt bestimmt: 130 ml Testöl 1 von Raumtemperatur wurden, sofern nicht anders angegeben, mit 500 ppm des auf 40°C temperierten Additivs versetzt. Nach 20-maligen Umschwenken des Gefäßes wurde visuell kontrolliert, ob Additivreste sichtbar sind und anschließend mit einem Vakuum von 200 mbar über einen 0,8 µm Cellulosenitratfilter (25 mm ∅) filtriert. Dabei zeigt eine Saugzeit von weniger als fünf Minuten für das gesamte Ölvolumen eine gute Löslichkeit des Additivs. Bei einer Saugzeit von mehr als fünf Minuten wurde das in dieser Zeit filtrierte Volumen notiert. Die angegebenen Additiv wurden als 50 %ige Dispersionen in Kerosin eingesetzt.

Tabelle 2 : Löslichkeit der Polymermischungen (Testöl 1)

reine Copolymere	Filtrationszeit	Volumen
Blindwert (= kein Additiv)	36 sec.	-
A)	-	90 ml
B)	Additiv nicht löslich	
C)	Additiv nicht löslich	
D)	Additiv nicht löslich	
E)	65 sec	-
F)	43 sec	-

Mischungen

A + E (1:1)	72 sec	-
D + F (8:1)	55 sec	-

A + F	58 sec	-
B + E (1:1)	52 sec	-
B + E (1:1), 1000 ppm	54 sec	-
C + E (1:4)	175 sec	-

Löslichkeit der Polymere und Mischungen (Testöl 5):

Reine Copolymere und Mischungen	Filtrationszeit	Volumen
A)	300 sec.	230 ml
B)	Additiv nicht löslich	-
E)	32 sec.	-
G)	33 sec.	-
A + G (1:1)	73 sec.	-
B + E (1:3)	125 sec.	-
Blindwert	31 sec.	-

Sedimentationsstabilität

[0040] Zur Beurteilung des Sedimentationsverhaltens verdünnter Suspensionen von Fließverbesserern wurden bei 80 bis 100°C hergestellte 50 %ige Lösungen der Copolymerwachse in Kerosin mit weiteren 9 Teilen Kerosin (Raumtemperatur) verdünnt. Es entstanden bei Raumtemperatur trübe Suspensionen, deren Sedimentationsverhalten über einen Zeitraum von zwei Wochen an Hand der Sedimentmenge beurteilt wurden. Zur Quantifizierung des Sedimentationsverhaltens wurde der WDI (Wax Dispersion Index) bestimmt.

$$WDI = \frac{\text{Volumen Sediment}}{\text{Gesamtvolumen}} \cdot 100\ \%$$

[0041] Ein hoher WDI zeigt eine geringe Sedimentation und somit eine gute Stabilität der Suspension.

Tabelle 3

		Wax Dispersion Index (WDI, %)			
Produkt (Lot)	Aussehen RT	3 Tage	6 Tage	10 Tage	14 Tage
A	dtl. trübe	92	92	2	3
D	dtl. trübe	95	20	2	1
E	klar	100	100	100	100
D + F	dtl. trübe	97	97	91	1
E + D + F	leicht trübe	100	100	100	100
A + F	leicht trübe	100	100	100	100
A + E	leicht trübe	100	100	100	100

CFPP-Synergismus

[0042] In den Tabellen 4 bis 6 wird die gegenüber den Einzelkomponenten überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymermischungen als Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) beschrieben. Die Additive werden als 50 %ige Suspensionen in Kerosin eingesetzt. Angaben in °C.

Tabelle 4: CFPP-Synergismus in Testöl 2

	400 ppm	600 ppm
A	-17	-21
E	-18	-22
A+E	-21	-24

Tabelle 5: CFPP-Synergismus in Testöl 3

	600 ppm	800 ppm	1000 ppm
A	-6	-11	-14
E	-6	-10	-14
F	-5	-8	-9
A+F	-7	-14	-16
E+F	-6	-13	-17

Tabelle 6: CFPP Synergismus in Testöl 4 200 ppm 300 ppm 400 ppm

	200 ppm	300 ppm	400 ppm
A	0	0	-1
B	0	-3	-4
E	+2	0	+1
G	+1	-2	-4
A + G (1:1)	-1	-6	-7
B + E (1:3)	-1	-5	-6

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

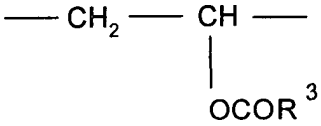
Solvent Naphtha ®Shellsol AB ®Solvesso 150	aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C
®Solvesso 200	aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C
®Exxsol	Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C
®ISOPAR (Exxon)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

Patentansprüche

1. Mischungen, enthaltend
A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend
a) 65 bis 94 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

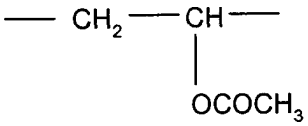
$-CH_2-CR^1R^2-$ 1

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
b) 1 bis 25 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



2

worin R^3 gesättigtes, verzweigtes C_6-C_{16}-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und
c) 5 bis 35 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



3

wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 6 und 35 mol-% liegt, und
B2) ein Ethylen/Vinylester-Copolymer, enthaltend 5 bis 35 mol-% an vom Vinylester abgeleiteten Struktureinheiten, neben den von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten, oder
B3) ein Ethylen/Vinylester/Olefin-Terpolymer,
dadurch gekennzeichnet, daß R^3 mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist.

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

3. Mischungen nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Neoalkylrest mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymer A) 1 bis 15 mol-% an Struktureinheiten der Formel 2 enthält.

5. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas aufweisen.

6. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unter A) oder B) genannten Copolymere bis zu 5 mol-% weiterer Comonomere enthalten.

7. Mischungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Comonomere Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester, Isobutylen oder höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen, als Comonomere enthalten.

8. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Paraffindispergatoren und/oder Kammpolymere enthalten.

9. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Mischungsverhältnis nach Gewicht von A:B von 20:1 bis 1:20, insbesondere von 10:1 bis 1:10 aufweisen.

10. Verwendung von Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Additiv zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Mineralölen.

11. Öle, enthaltend Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen