



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 332 000 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**02.05.1997 Patentblatt 1997/18**

(51) Int Cl. 6: **C10L 1/18**

(21) Anmeldenummer: **89103383.9**

(22) Anmeldetag: **27.02.1989**

(54) **Verwendung ausgewählter Copolymerotypen der Acryl- und/oder Methacrylsäureester als  
Fließverbesserer in paraffinreichen Erdölen und Erdölfraktionen (I)**

Use of selected acrylic and/or methacrylic acid ester copolymer versions as flow enhancers in  
paraffin-rich mineral oils and mineral-oil fractions (I)

Utilisation de types de copolymères sélectionnés d'esters d'acides acryliques et/ou méthacryliques,  
comme agents modifiant l'écoulement dans des pétroles et fractions (I) de pétroles riches en paraffine

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT NL**

- **Pietsch, Oliver**  
D-4330 Mülheim an der Ruhr (DE)
- **Zöllner, Wolfgang**  
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
- **Herold, Claus-Peter, Dr.**  
D-4020 Mettmann (DE)
- **von Tapavicza, Stephan, Dr.**  
D-4006 Erkrath 12 (DE)

(30) Priorität: **07.03.1988 DE 3807394**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.09.1989 Patentblatt 1989/37**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**  
40191 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 2 264 328** DE-A- 3 031 900  
**GB-A- 1 068 401** GB-A- 2 160 536

(72) Erfinder:  
• **Ritter, Wolfgang, Dr.**  
D-5657 Haan (DE)

EP 0 332 000 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 eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Es ist bekannt, die Fließeigenschaften von Rohölen und/oder Erdölfraktionen durch Mitverwendung beschränkter Mengen synthetischer Fließhilfsmittel zu verbessern. Aufgabe dieser Fließhilfsmittel ist bekanntlich die Absenkung der jeweiligen Temperatur unterhalb derer im flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch Festbestandteile - insbesondere höhere Paraffine gegebenenfalls in Kombination mit Asphaltenen oder anderen schwer löslichen Bestandteilen - in solchen Mengen auskristallisieren, daß die Fließfähigkeit der Kohlenwasserstoffgemische nachhaltig beeinträchtigt wird. Der hier angesprochene Temperaturbereich wird durch die bekannten Methoden der Bestimmung von Fließpunkt bzw. Stockpunkt ermittelt. Jedem Rohöl bzw. den daraus gewonnenen Erdölfraktionen kommt aufgrund seiner spezifischen Zusammensetzung ein Eigenfließpunkt zu, der bei vielen Rohölen jedoch so niedrig liegt, daß keine Beeinträchtigung bei der Förderung und beim Pipelinetransport eintritt. Es gibt aber auch eine ganze Reihe von Erdölqualitäten, deren Stockpunkt oberhalb von 10 °C liegt. Schon hier kann für die Praxis die Mitverwendung von Fließhilfsmitteln auf Basis unterschiedlicher synthetischer Homopolymer- und/oder Copolymerarten ratsam sein.

Es besteht ein umfangreicher Stand der Technik zu solchen Hilfsmitteln, die auch als Paraffinhibitoren bezeichnet werden und in der Regel durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die wenigstens anteilweise unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffketten mit mindestens 18 C-Atomen enthalten, hergestellt werden. Verwiesen wird beispielsweise auf die DE-AS 22 10 431 sowie die DE-OSen 26 12 757, 22 64 328, 20 62 023, 23 30 232, 19 42 504 und 20 47 448.

Besondere Schwierigkeiten treten für die Praxis dann auf, wenn der Eigenfließpunkt des Rohöls bzw. der zu bearbeitenden Erdölfraktion extrem hohe Werte erreicht, die insbesondere wenigstens 25 °C ausmachen und dabei bei 30 °C und darüber liegen können. Erdölmaterialien dieser Art neigen schon bei Umgebungstemperatur zu rascher Verfestigung. Werden beispielsweise Pumpvorgänge auch nur kurzfristig unterbrochen oder werden im Transport Temperaturbereiche - beispielsweise durch Leitungen im Meerwasserbereich - mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchschritten, so tritt die rasche Verfestigung des Kohlenwasserstoffguts zu einer nicht mehr pumpfähigen Masse und damit die Blockade von Leitungen, Pumpen und dergleichen ein. Erschwert wird der Sachverhalt dadurch, daß zum sicheren Ausschluß von Störungen der geschilderten Art von der Praxis häufig gefordert wird, die Fließpunkte der Öle bzw. Ölfraktionen auf Werte unterhalb 15 °C und insbesondere auf Werte unter 12 °C oder gar unter 10 °C abzusenken. Es leuchtet sofort ein, daß technologische Schwierigkeiten ganz besonderer Art dann vorliegen, wenn es beispielsweise gilt, einen Eigenfließpunkt des Rohöls von etwa 33 °C auf Werte deutlich unterhalb 10 °C abzusenken. Als zusätzliche Schwierigkeit ist dabei zu berücksichtigen, daß die einfache Erhöhung der Zusatzmenge beliebiger Fließpunktsverbesserer im allgemeinen nicht zu entsprechend erhöhter Abnahme des Fließpunktes führt. Im einzelnen nicht aufgeklärte Interaktionen zwischen Fließhilfsmittel und den sich verfestigenden Bestandteilen des Rohöls sind wohl etwa im Sinne eines Thresh-hold-Effektes für das angestrebte Ziel verantwortlich zu machen, wobei der bestimmten Konstitution des Fließhilfsmittels entscheidende Bedeutung für seine Wirksamkeit zukommt.

In der DE-PS 30 31 900 werden Mischpolymerivate aus n-Alkylacrylaten mit mindestens 16 C-Atomen im Alkoholrest und Maleinsäureanhydrid mit Molverhältnissen von n-Alkylacrylat zu Maleinsäureanhydrid von 20 : 1 bis 1 : 10 beschrieben. Verbindungen dieser Art sollen als Kristallisationsinhibitoren für paraffinhaltige Rohöle eingesetzt werden. Zahlenmäßig dargestellte Beispiele betreffen die Verwendung entsprechender Copolymeren im Molverhältnis des Acrylsäureesters zum Maleinsäureanhydrid im Bereich von 1 : 1 bis 8 : 1. Überwiegend werden dabei Rohöle mit Eigenstockpunkten unterhalb 20 °C eingesetzt. Eine Wertetabelle beschäftigt sich mit dem India-Rohöl, das bekanntlich ein besonders paraffinreiches Ausgangsmaterial ist (störender Paraffingehalt 15 %) und einen Eigenstockpunkt von 33 °C besitzt. Die optimale Wirksamkeit der in dieser Druckschrift verwendeten Mischpolymerivate bezüglich der Stockpunktterniedrigung an diesem Ausgangsmaterial liegt beim Molverhältnis Acrylsäureester/Maleinsäureanhydrid von 4 : 1. Die niedrigsten hier eingestellten Stockpunkte liegen bei 12 °C. Wird der Maleinsäureanhydrid-Anteil im Copolymerisat weiter abgesenkt, dann steigen die Stockpunkte des damit versetzten India-Rohöls bei mengengleicher Zugabe wieder an (vgl. hierzu insbesondere die Tabelle 2 der genannten Literaturstelle).

Ausgehend von den Problemen insbesondere bei der Herstellung von Inhibitoren der zuletzt geschilderten Art mit höheren Gehalten an Dicarbonsäure-Resten im Polymermolekül will die Lehre der GB 2 160 536 verbesserte Kristallisationsinhibitoren durch den Aufbau ternärer Copolymerivate zur Verfügung stellen. Zum Aufbau des Polymermoleküls wird hier vorgeschlagen, als dritte Monomerkomponente ethylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel  $CH_2=CZ_1Z_2$  mitzuverwenden, wobei die Reste  $Z_1$  und  $Z_2$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, gesättigte, ungesättigte oder aromatische  $C_{1-30}$ -Kohlenwasserstoffreste, Esterreste oder Etherreste stehen. Das Vergleichsbeispiel 5 dieser Druckschrift beschreibt ein binäres Copolymer aus n-Alkylacrylat einer mittleren Kettenlänge  $C_{20}$  bis  $C_{22}$  und Maleinsäureanhydrid mit einem MAH-Gehalt von 1,9% im Polymermolekül. Der Einsatz des Fließverbesserers des Vergleichsbeispiels 5 in Rohölen mit Eigenfließpunkten oberhalb 25°C führt in keinem der in der Druckschrift aufgezeigten Fälle zu einer Absenkung der Fließpunkte auf Werte unterhalb 15°C.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht demgegenüber von der überraschenden Erkenntnis aus, daß eine besonders wirkungsvolle Absenkung der Verfestigungstemperaturen - bestimmt nach den bekannten Methoden der

Fließpunkt- und/oder Stockpunktermittlung - bei Ausgangsmaterialien hohen Paraffingehalts und dementsprechend besonders hoher Eigen-Verfestigungstemperaturen gerade dann wirkungsvoll erhalten werden kann, wenn ausgewählte Copolymerotypen der nachfolgend geschilderten Art als Fließhilfsmittel eingesetzt werden. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß ausgewählte Copolymerisate mit extrem geringen Maleinsäureanhydrid-Gehalten besonders geeignet sein können, gerade wirkungsvoll die Grenztemperaturen der Fließfähigkeit hochparaffinhaltiger Rohöle bzw. entsprechender Erdölfaktionen abzusenken.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Copolymeren bestehend aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest, deren Gehalt an C<sub>22</sub>- und gegebenenfalls höheren Alkoholen - bezogen auf das zur Herstellung der Acrylat- bzw. Methacrylatkomponenten eingesetzte Alkoholgemisch - wenigstens 45 Gew.-% beträgt, und nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid - Gew.-% hier bezogen auf Copolymergewicht - als Fließverbesserer in paraffinreichen Rohölen und/oder Erdölfaktionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 25°C zur Absenkung deren Fließpunkte auf Werte unterhalb 15°C, bevorzugt unter 10°C.

Besonders geeignet sind für das erfindungsgemäße Handeln Copolymeren der genannten Art, deren Gehalt an Maleinsäureanhydrid im Bereich von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 1 bis 2 Gew.-% liegt. Auch hier beziehen sich die Angaben zu Gew.-% jeweils auf den Anteil am Gesamtmonomer. Es ist Bestandteil der erfindungsgemäßen Lehre, die Fließpunkte der eingesetzten Rohöle und/oder Erdölfaktionen mit ihren Ausgangs- bzw. Eigenfließpunkten oberhalb 25°C und insbesondere oberhalb 30°C durch den Zusatz der erfindungsgemäß definierten Fließverbesserer auf Werte unterhalb 15°C und bevorzugt unter 10°C einzustellen. Erfindungsgemäß wird es beispielsweise möglich, durch Zugabe konventioneller Mengen der Fließpunktverbesserer im Sinne der Erfindung auf Fließpunkte der extrem paraffinreichen Ausgangsmaterialien im Bereich von etwa 0 bis 8°C zu kommen. Damit ist die störungsfreie Handhabung auch dieser Rohöle bzw. Ölfraktionen unter den normalen Alltagsbedingungen gewährleistet. Insbesondere ist sichergestellt, daß unter Wasser geführte Leitungen, Verteiler und dergleichen störungsfrei betrieben werden können.

Besonders geeignet sind für die Lehre der Erfindung geringe Mengen an Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymeren auf Basis der Ester von Acrylsäure. Die weiterhin besonders bevorzugten Acrylsäureester enthalten vergleichsweise langketige Alkoholreste, die wenigstens überwiegend n-Alkylreste sein können und bevorzugte Kettenlängen im Bereich von C<sub>18</sub> bis C<sub>24</sub> aufweisen. Anteilsweise können Alkohole mit höherer Kohlenstoffzahl, insbesondere bis etwa C<sub>30</sub> und/oder Alkohole mit niedrigerer Kohlenstoffzahl bis etwa C<sub>16</sub>, mitverwendet werden. Insbesondere das Lösungsverhalten der Copolymerisate in üblichen Lösungsmitteln, beispielsweise Toluol und dergleichen, wird durch den Einsatz von entsprechenden Alkoholschnitten bei der Herstellung der Acrylsäureester und deren nachfolgende Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid gefördert.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei der Mitverwendung von nur geringen Mengen an Maleinsäureanhydrid als Comonomeres im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre in den Fließpunktverbesserern dann besonders wirkungsvolle Copolymeren erhalten werden, wenn vergleichsweise hohe Gehalte an Alkoholresten mit wenigstens 22 C-Atomen in der Acrylat- bzw. Methacrylatkomponente vorliegen. So sieht die Lehre der Erfindung vor, Alkoholschnitte für die Herstellung der Acrylatkomponente(n) einzusetzen, deren Gehalt an C<sub>22</sub>-Alkohol wenigstens 45 Gew.-% ausmacht. Besonders gute Fließpunktverbesserer werden dann erhalten, wenn diese langkettigen Alkoholkomponenten in den zur Herstellung der (Meth)-Acrylatkomponente eingesetzten Alkoholschnitten oberhalb von 50 Gew.-% liegen. Die hier angegebenen Gewichtsprozent-Zahlen beziehen sich auf den Gehalt an C<sub>22</sub>-Alkohol - und gegebenenfalls höheren Alkoholen - im Alkoholgemisch, das für die Herstellung der Acrylat- bzw. Methacrylatkomponenten verwendet worden ist.

Die Anwendungskonzentration der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer liegt im konventionellen Bereich und beträgt beispielsweise 20 bis 1 000 ppm, wobei Mengen im Bereich von 100 bis 500 ppm bevorzugt werden. Die Fließpunktverbesserer werden dabei zweckmäßigerweise in geeigneten Lösungsmitteln eingesetzt. Einzelheiten hierzu sowie zur Herstellung der Copolymerisate finden sich im einschlägigen Stand der Technik, beispielsweise in der bereits zitierten DE-PS 30 31 900.

Die für die Herstellung der Acrylatkomponenten eingesetzten Alkohole oder Alkoholschnitte können nativen oder synthetischen Ursprungs sein. Alkoholschnitte mit einem überwiegenden Anteil an Komponenten mit wenigstens 22 C-Atomen, gleichzeitig aber auch untergeordneten Mengen an Alkoholkomponenten des Bereichs C<sub>16</sub> bis C<sub>20</sub>, sind die bevorzugten Einsatzmaterialien. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden derart ausgewählte Acrylate bzw. Methacrylate mit Maleinsäureanhydrid in solchen Mischungsverhältnissen copolymerisiert, daß das Molverhältnis von Alkyl-Acrylat bzw. -Methacrylat zu Maleinsäureanhydrid größer als 20 : 1 ist.

## 55 Beispiele

Zur Herstellung der Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate werden die beiden Acrylatestergemische A und B eingesetzt, die sich durch die C-Kettenverteilung des jeweils zur Acrylsäureveresterung eingesetzten Fettalkoholgemis-

sches unterscheiden. Die beiden Acrylattypen kennzeichnen sich dabei wie folgt:

Tabelle 1

	C-Kettenverteilung des Fettalkohols/%			
	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>22</sub>
Acrylat A	16,3	22,9	10,7	46,9
Acrylat B	1,5	8,6	15,2	68,8

10 Zur Herstellung der Acrylat/MAH-Copolymeren werden zwei Verfahrenstypen eingesetzt, das Batch-Verfahren und das Zulaufverfahren.

#### Versuchsdurchführung beim Batch-Verfahren

15 Die Monomeren, Initiator und Lösungsmittel werden in einen Dreihalskolben eingewogen.

Bei einer Rührerdrehzahl von 70 Upm wird der Ansatz 10 x 1 min lang evakuiert und das Vakuum jeweils mit 99,999 %igem Stickstoff wieder aufgehoben. Bei einer Rührerdrehzahl von 50 Upm und unter leichtem N<sub>2</sub>-Strom wird der Ansatz auf 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Während der gesamten Reaktion wird unter Inertbedingungen gearbeitet. Das Anspringen der Reaktion äußert sich in einem Temperaturanstieg auf 93 bis 96 °C. Der Ansatz wird 3 h bei 90 °C ± 1 °C gehalten. Nach dieser Zeit wird innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt abgefüllt.

20 Als Lösungsmittel wird hier und im nachfolgenden Zulaufverfahren Toluol eingesetzt. Der eingesetzte Polymerisationsinitiator ist Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril wie nachstehend noch angegeben. Das Mischungsverhältnis von Lösungsmittel zu Monomerengemisch beträgt 1 : 1 (Gew.-Teile).

#### Versuchsdurchführung beim Zulaufverfahren:

25 Die Monomeren werden im jeweils gewünschten Mischungsverhältnis bei 45 bis 50 °C in Toluol gelöst und die Lösung anschließend auf 25 °C abgekühlt. Auch der Initiator wird in Toluol gelöst eingesetzt. Etwa 20 % der pro Ansatz bestimmten Monomerlösung wird in einem Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wird dreimal mit Stickstoff gespült und unter leichtem N<sub>2</sub>-Strom unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Die Initiatorlösung wird jetzt so zudosiert, daß die Gesamtdosierzeit 2,5 h beträgt.

30 Ca. 20 min nach Beginn der Initiatorzugabe tritt eine Temperaturerhöhung auf. Die Temperatur wird durch Kühlen des Reaktormantels bei 90 ± 3 °C gehalten.

35 30 min nach Beginn der Initiatorzugabe wird die restliche Monomerlösung so in den Reaktor dosiert, daß die Gesamtdosierzeit 2 h beträgt. Während der gesamten Reaktionszeit wird die Temperatur bei 90 ± 3 °C gehalten. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch weitere 60 min bei der gleichen Temperatur gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt gekühlt und bei 30 °C abgefüllt.

40 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 10 zusammengefaßt. Dabei wird dem jeweiligen Beispiel der Typ des eingesetzten Acrylatmonomeren A bzw. B zugeordnet und der Prozentgehalt (Gew.-%) des Maleinsäureanhydrids im Monomerengemisch zur Herstellung des Fließpunktneriedrigers angegeben. In den Beispielen 1 und 2 ist der Fließverbesserer nach dem Batch-Verfahren und in den Beispielen 3 bis 10 nach dem Zulaufverfahren hergestellt worden.

45 In den Beispielen 1 und 7 ist als Initiator Azoisobutyronitril, in allen anderen Beispielen als Initiator Dibenzoylperoxid verwendet worden.

50 Die Tabelle 2 zeigt schließlich die spezifische Viskosität der jeweils hergestellten Copolymerlösungen. Die Viskositätsmessung erfolgt dabei mit einem Ubbelohde-Viskosimeter Kapillare I, Ø 0,63 mm. Die vermessenen Toluollösungen sind dabei 3 %ige Lösungen in Toluol. Die Messung wird bei 20 °C nach einer Temperaturangleichung von 10 min durchgeführt.

55 Die Tabelle 2 enthält schließlich die Fließpunktswerte (Pourpoint), die bei der Zugabe der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer zu einem India-Crude (Bombay-Rohöl) gemäß der nachfolgenden Arbeitsanweisung erhalten worden sind.

#### Bestimmung des Pourpoints

Der Pourpoint wurde in Anlehnung an ASTM D 97-66 bzw. DIN 51597 wie folgt bestimmt:

25,0 g Bombay-Rohöl wurden zusammen mit 800 ppm der 50-gewichtsprozentigen Lösung des Fließverbesserers

in einem geschlossenen Gefäß 15 min lang auf 50 °C gehalten und dabei 5mal in regelmäßigen Abständen kräftig geschüttelt. Das so gedopte Rohöl wurde rasch in ein zylinderförmiges Glasgefäß mit einem Innendurchmesser von 27 mm umgefüllt und dieses sogleich verschlossene Gefäß ausreichend tief in ein Wasserbad von + 36°C gehängt.

Nach 30 min wurde das Glas leicht zur Seite geneigt und beobachtet, ob der Inhalt fließend war. Die Probe wurde nun schrittweise um je 3 °C gekühlt und die Prüfprozedur jedesmal vollzogen. Zur Temperatur, bei der der Inhalt auch bei Neigung des Prüfglases um 90 ° nicht mehr floß, wurden 3 °C addiert und diese Temperatur als Pourpoint festgelegt.

Der Pourpoint des unbehandelten Bombay-Rohöls liegt nach dieser Bestimmungsmethode bei 30 °C.

Tabelle 2

Bsp.	Acrylattyp	Gew.-% MAH im Copolymeren	Spezifische Viskosität	Pourpoint in Bombay-Rohöl (°C)
1	A	1,25	0,657	6
2	A	5	1,17	9
3	A	0,25	0,56	12
4	A	0,5	0,65	12-15
5	A	1,25	0,65	6
6	B	1,25	0,64	3
7	A	1,25	0,37	9
8	A	2,5	0,83	9
9	A	2,5	0,61	9
10	B	5	0,52	12

### Patentansprüche

1. Die Verwendung von Copolymeren bestehend aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest, deren Gehalt an C<sub>22</sub>- und gegebenenfalls höheren Alkoholen - bezogen auf das zur Herstellung der Acrylat- bzw. Methacrylatkomponenten eingesetzte Alkoholgemisch - wenigstens 45 Gew.-% beträgt, und nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid - Gew.-% hier bezogen auf Copolymerengewicht-als Fließverbesserer in paraffinreichen Rohölen und/oder Erdölfaktionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 25°C zur Absenkung deren Fließpunkte auf Werte unterhalb 15°C, bevorzugt unter 10°C.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fließverbesserer in Rohölen bzw. in Erdölfaktionen mit Eigenfließpunkten von wenigstens 30°C eingesetzt werden.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid-Copolymere auf Basis der Ester der Acrylsäure mit überwiegend C<sub>18-24</sub>-Alkoholen verwendet werden, wobei entsprechende Alkoholschnitte bevorzugt sind, deren Gehalt an C<sub>22</sub>- und gegebenenfalls höheren Alkoholen oberhalb von 50 Gew.-% liegt.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymeren eines Maleinsäureanhydrid-Gehaltes von 1 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

### Claims

1. The use of copolymers consisting of acrylates and/or methacrylates of higher alcohols or alcohol cuts containing at least 16 C atoms in the alcohol radical, of which the content of C<sub>22</sub> and optionally higher alcohols - based on the alcohol mixture used to produce the acrylate or methacrylate components - is at least 45% by weight, and no more than 5% by weight and preferably 0.5 to 2.5% by weight of maleic anhydride (% by weight here based on the weight of the copolymer) as flow improvers in paraffin-rich crude oils and/or petroleum fractions with self-pour points above 25°C for reducing their pour points to values below 15°C and preferably below 10°C.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that the flow improvers are used in crude oils or in petroleum fractions with self-pour points of at least 30°C.

3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that maleic anhydride copolymers based on esters of acrylic acid with predominantly C<sub>18-24</sub> alcohols are used, corresponding alcohol cuts with a content of C<sub>22</sub> and optionally higher alcohols of more than 50% by weight being preferred.
- 5 4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that copolymers with a maleic anhydride content of 1 to 2% by weight are used.

**Revendications**

- 10
1. Utilisation de copolymères constitués d'esters d'acide acrylique et/ou méthacrylique d'alcools supérieurs ou de coupes d'alcools avec au moins 16 atomes de C dans le radical alcool, dont la teneur en alcool C<sub>22</sub> et le cas échéant en alcools supérieurs, par rapport au mélange d'alcool utilisé pour produire les composants acrylate ou méthacrylate, représente au moins 45 % en poids, et pas plus de 5 % en poids de préférence 0,5 à 2,5 % en poids d'anhydride d'acide maléique, % en poids rapporté ici au poids de copolymère, comme type d'amélioration d'écoulement dans des pétroles bruts riches en paraffines et/ou des fractions de pétrole avec des points d'écoulement propres supérieurs à 25°C pour diminuer leurs points d'écoulement à des valeurs inférieures à 15°C, de préférence inférieures à 10°C.
  - 20 2. Mode de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'  
on utilise les types d'amélioration d'écoulement dans des pétroles bruts ou des fractions de pétrole ayant des points d'écoulement propres d'au moins 30°C.
  - 25 3. Mode de réalisation selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'  
on utilise des copolymères d'anhydride d'acide maléique avec surtout des alcools C<sub>18-24</sub>, où on préfère des coupes d'alcools correspondantes dont la teneur en alcools C<sub>22</sub> et le cas échéant en alcools supérieurs est supérieure à 50 % en poids.
  - 30 4. Mode de réalisation selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'  
on utilise des copolymères ayant une teneur en anhydride d'acide maléique de 1 à 2 % en poids.

35

40

45

50

55