

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 485 774 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91118117.0**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 1/18, C10L 1/14,
C10L 1/22**

22 Anmeldetag: **24.10.91**

30 Priorität: **14.11.90 DE 4036226**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

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

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Konrad, Gerd, Dr.
Albert-Einstein-Allee 33
W-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: Wenderoth, Bernd, Dr.
Schwalbenstrasse 26
W-6840 Limburgerhof(DE)
Erfinder: Barthold, Klaus, Dr.
Paulusbergstrasse 4
W-6800 Mannheim 51(DE)
Erfinder: Schwartz, Erich, Dr.
Mohnstrasse 37
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Raubenheimer, Hans-Juergen
Benzstrasse 6
W-6834 Ketsch(DE)
Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.
Weinheimer Strasse 46
W-6703 Limburgerhof(DE)**

54 **Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fliesseigenschaften in der Kälte.**

57 **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 C₁₈- bis C₂₈-Alkylseitenketten bestehen

und das Gewichtsverhältnis von A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

EP 0 485 774 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Erdölmitteldestillate, die geringe Mengen eines herkömmlichen Fließverbesserers auf Ethylenbasis und Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern langkettiger n-Alkanole mit langkettigen Alkylvinylethern und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäurederivaten enthalten, die sich durch verbesserte Fließeigenschaften in der Kälte auszeichnen.

Mitteldestillate wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, die durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls und in Abhängigkeit von der Verarbeitungsweise in der Raffinerie unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Insbesondere der Anteil an langkettigen n-Paraffinen bestimmt das Kältefließverhalten derartiger Destillate. Beim Abkühlen scheiden sich die n-Paraffine als plättchenförmige miteinander verzahnte Kristalle aus, die ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen (Kartenhausstruktur), worin große Mengen noch flüssigen Destillats eingeschlossen und immobilisiert werden. Der Kristallisation der n-Paraffine geht eine Abnahme der Fließfähigkeit und Zunahme der Viskosität parallel. Dadurch wird die Zufuhr von Mitteldestillaten zu den Verbrennungsaggregaten erschwert, die ausgefallenen Paraffine verstopfen vorgeschaltete Filter, so daß es im Extremfall zum völligen Erliegen der Zufuhr kommen kann.

Es ist seit langem bekannt, daß durch Zusatz sogenannter Fließverbesserer dem Verstopfen der Filter bei tiefen Temperaturen begegnet werden kann. Die Additive sorgen durch Keimbildung für die Ausbildung vieler kleiner anstelle weniger großer Paraffinkristalle. Gleichzeitig ändern sie deren Kristallmodifikation, so daß es nicht zur Ausbildung der oben beschriebenen Plättchen kommt. Die bei Anwesenheit von Fließverbesserern gebildeten Paraffinkristalle sind so klein, daß sie die Filter passieren können oder sie bauen einen Filterkuchen auf, der für den noch flüssigen Anteil des Mitteldestillats durchlässig ist, so daß auch bei tiefen Temperaturen ein störungsfreier Betrieb sichergestellt wird.

In zunehmendem Maße treten in den Raffinerien Mitteldestillat-Schnitte auf, bei denen die Standard-Fließverbesserer ungenügend wirken oder sogar ganz versagen. Dies trifft besonders bei sogenannten hochgeschnittenen Ölen also Fraktionen mit hohem Siedeende (S.E. > 370 °C) zu. Das Siedeverhalten ist jedoch nicht das einzige Kriterium. So kommt es vor, daß bei zwei Fraktionen mit ähnlicher Siedekurve aber unterschiedlicher Provinienz des Basis-Rohöls der Standard-Fließverbesserer in einem Öl gut anspricht, im anderen Öl jedoch nicht. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird nach DIN 51 428 indirekt durch Messung des "Cold Filter Plugging Points" (CFPP) ausgedrückt.

Als Standard-Kältefließverbesserer werden an sich bekannte Ethylencopolymere, vor allem Copolymere aus Ethylen und ungesättigten Estern, wie sie z.B. in der DE-A-21 02 469 oder der EP-A-84 148 beschrieben werden, verwendet.

In der Technik werden jedoch neue Fließverbesserer oder Kombinationen benötigt, die auch bei den oben beschriebenen kritischen Ölen gute Wirksamkeit zeigen.

Aus der DE-A-16 45 785 ist die Verwendung von Polymeren mit unverzweigten, gesättigten Seitenketten mit mindestens 18 Kohlenstoffatomen zum Herabsetzen des Fließpunktes von wachshaltigem Heizöl bekannt. Dies sind z.B. Homo- oder Copolymere von Alkylestern ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren sowie Homo- oder Copolymere verschiedener Alkylvinylether. Genannt werden ebenfalls: "Reaktionsprodukte von Copolymeren von Säureanhydriden ungesättigter Dicarbonsäuren und Monoolefinen oder anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen mit einem aliphatischen, eine lange Kohlenwasserstoffkette enthaltenden Amin". Bevorzugt sind dabei Copolymere mit Monoolefinen.

In der DE-A-25 31 234 wird der Zusatz von alternierenden Copolymeren, die Maleinsäurediamid- bzw. Maleinimidstrukturen enthalten als Stabilisatoren in Mineralölen empfohlen, d.h. die Carboxylgruppen sind vollständig mit Aminen zu den Diamiden oder Imiden umgesetzt.

Gemäß US-A-3 506 625 sind ebenfalls Umsetzungsprodukte von Monoaminen mit Maleinsäureanhydridpolymeren zu den entsprechenden Imiden beschrieben, wobei bei Anwendung von weniger als einem Mol Amin pro Mol Maleinsäureanhydrideinheit noch verbliebende Carboxylgruppen durch Neutralisation in Metallsalze überführt werden. Zur Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid werden bevorzugt Alkylvinylether und Monovinylkohlenwasserstoffe eingesetzt.

Die FR-A-2 592 658 beschreibt Mischungen aus einem Ethylenpolymeren und einem Umsetzungsprodukt eines primärenamins mit einem Copolymeren aus z.B. Acrylsäurealkylestern und/oder Alkylvinylethern, Diisobuten und Maleinsäureanhydrid und deren Verwendung als Zusatz zu Mitteldestillaten.

In der EP-A-360 419 werden Mitteldestillate beschrieben, die Polymere aus Vinylethern mit Kohlenwasserstoffresten von 1 bis 17 Kohlenstoffatomen enthalten. Als Comonomere sind u.a. Alkylacrylate bzw. -methacrylate genannt. In den Beispielen werden jedoch nur Polymere aus Alkylvinylethern mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette beschrieben. Diese C₁-bis C₄-Vinylether sind mit Malein- bzw. Fumarsäurederivaten copolymerisiert. Beispiele für Copolymere mit Acrylsäurederivaten werden nicht angegeben. Die beanspruchten Additive können zusammen mit anderen Fließverbesserern eingesetzt werden.

Aus der EP-A-283 293 ist die Verwendung von Polymeren mit mindestens einer Amidgruppe aus einem sekundären Amin und einer Carboxylgruppe als Zusatz zu Mitteldestillaten bekannt. Die Polymeren können u.a. durch Copolymerisation ungesättigter Ester mit Maleinsäureanhydrid und nachfolgender Umsetzung mit dem sekundären Amin erhalten werden. Als ungesättigte Estermonomere werden u.a. Dialkylfumarate und Vinylacetat beschrieben.

Bezüglich ihrer Wirksamkeit als Kältefließverbesserer in Mitteldestillaten ließen diese Polymeren jedoch noch zu wünschen übrig.

Es bestand deshalb die Aufgabe, Zusätze zu Mitteldestillaten zu finden, die eine bessere Wirksamkeit als Kältefließverbesserer besitzen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Erdölmitteldestillate, enthaltend geringe Mengen von A) bekannten Fließverbesserern auf Ethylenbasis und B) Copolymeren, 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 ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und

c) zu 5 bis 60 mol-% aus einem oder mehreren Alkylvinylethern mit C₁₈- bis C₂₈-Alkylseitenketten bestehen,

diese Forderung erfüllen.

Die Copolymeren B bestehen zu 10 bis 90 mol-% bevorzugt zu 40 bis 90 mol-% und besonders bevorzugt zu 60 bis 90 mol-% aus Alkyl(meth)acrylaten, zu 5 bis 60 mol-%, bevorzugt zu 5 bis 40 mol-% und besonders bevorzugt zu 10 bis 30 mol-% aus olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, zu 5 bis 60 mol-%, bevorzugt zu 5 bis 40 mol-% und besonders bevorzugt zu 10 bis 30 mol-% aus Alkylvinylethern.

Das Gewichtsverhältnis von Fließverbesserer A zu Copolymer B liegt zwischen 40:60 und 95:5, bevorzugt zwischen 60:40 und 95:5 und besonders bevorzugt zwischen 70:30 und 90:10.

Die Alkylgruppen der Alkyl(meth)acrylate bestehen aus 1 bis 30, bevorzugt aus 4 bis 22 und besonders bevorzugt aus 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Sie sind bevorzugt geradkettig und unverzweigt. Es können jedoch auch bis 20 Gew.-% cyclische und/oder verzweigte Anteile enthalten sein.

Beispiele für besonders bevorzugte Alkyl(meth)acrylate sind n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-Tetradecyl(meth)acrylat, n-Hexadecyl(meth)acrylat und n-Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen davon.

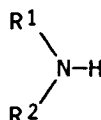
Beispiele ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure oder Itaconsäure bzw. deren Anhydride, Fumarsäure sowie Mischungen davon. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

Beispiele für Alkylvinylether sind Octadecylvinylether, Eicosylvinylether, Docosylvinylether, Tetracosylvinylether, Hexacosylvinylether und Octacosylvinylether sowie Mischungen davon.

Die Copolymeren B zeigen zusammen mit Fließverbesserern synergistische Wirkungen. Obwohl die Copolymeren B alleine keine oder nur geringe fließverbessernde Wirkung zeigen, übertrifft die Kombination von A und B die Einzelwirksamkeiten bei weitem.

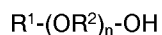
Die Carbonsäure(anhydrid)gruppierungen am Copolymer B können ganz oder teilweise mit amino- oder hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt sein. Dies ist nicht erforderlich um die gewünschte Wirksamkeit zu erhalten. Es kann jedoch durch die Umsetzung in manchen Fällen die Wirksamkeit noch gesteigert werden sowie die Löslichkeit im Mitteldestillat bzw. die Verträglichkeit mit anderen Komponenten günstig beeinflußt werden.

Als aminogruppenhaltige Verbindung sind Alkylamine



bevorzugt, in der R¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30, bevorzugt, 8 bis 26 und besonders bevorzugt 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und R² Wasserstoff, Methyl oder R¹ bedeuten. Im einzelnen seien Ethylhexylamin, Octadecylamin, Oleylamin, Talgfettamin, N-Methyloctadecylamin und vorzugsweise Behenylamin, Dibehenylamin und hydriertes Ditalgfettamin genannt. Es können jedoch auch Alkylaryl- oder Arylamine sowie cyclische Amine, die gegebenenfalls ein Heteroatom besitzen, eingesetzt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen sind vor allem Verbindungen der Formel



- 5 wobei R^1 für C_1 - bis C_{30} -Alkyl, C_6 - bis C_{12} -Aryl, oder C_1 - bis C_{30} -Alkylaryl und R^2 für C_1 - bis C_4 -Alkyl steht und n eine ganze Zahl von 0 bis 30 ist, bevorzugt.

Als Beispiele für hydroxylgruppenhaltige Verbindungen seien genannt: Alkohole wie 2-Ethylhexanol, n-Hexadecanol und n-Octadecanol, Alkylphenole wie iso-Octylphenol, iso-Nonylphenol und deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.

- 10 Beispiele für die Fließverbesserer A sind die bereits erwähnten, in DE-A-21 02 469 und EP-A-84 148 beschriebenen Polymeren, wie Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat bzw. mit Estern der (Meth)acrylsäure, die sich von Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten. Ebenfalls geeignet sind Mischungen mehrerer Copolymerer aus Ethylen und Vinylacetat (EP-A-261 951, Additiv A), Copolymere aus Ethylen mit α -Olefinen (EP-A-261 957, Additiv D) sowie die in der DE-A-36
15 24 147 angegebenen Mischungen aus Terpolymeren aus Ethylen, Vinylacetat und Diisobuten mit oxidiertem Polyethylenwachs. Besonders bevorzugt sind Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat.

- Die Alkyl(meth)acrylate sind leicht zugänglich. Sie können nach den bekannten Verfahren der Veresterung erhalten werden. Beispielsweise erhitzt man eine Lösung aus (Meth)acrylsäure und einem Alkanol oder
20 einer Mischung verschiedener Alkanole in einem organischen Lösungsmittel unter Zusatz der üblichen Polymerisationsinhibitoren, z.B. Hydrochinonderivaten und Veresterungskatalysatoren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern zum Sieden und entfernt das gebildete Reaktionswasser durch azeotrope Destillation. Da Vinylether unter sauren Bedingungen kationisch polymerisieren können bzw. sich bei Anwesenheit von Wasser und Säure unter Bildung von Acetaldehyd zersetzen, der die
25 radikalische Polymerisation stört, ist die Neutralisation der Katalysatorsäure sowie überschüssiger (Meth)acrylsäure durch Waschen der Esterlösung mit alkalischen Mitteln und Wasser zur Herstellung der Copolymeren B erforderlich. Besonders reine Ester können durch Destillation der vorgereinigten Esterlösung erhalten werden.

- Weitere Möglichkeiten zur Herstellung der Alkyl(meth)acrylate ist die Umsetzung von (Meth)acrylsäurechlorid oder -anhydrid mit den entsprechenden Alkanolen sowie die als Umesterung bekannte
30 Umsetzung von niederen (Meth)acrylsäureestern mit den entsprechenden C_8 - bis C_{18} -Alkanolen unter Zusatz saurer oder basischer Katalysatoren und destillativer Entfernung des niederen Alkanols. Auch bei diesen Herstellverfahren sollte der Ester soweit aufgearbeitet werden, daß keine Säure mehr vorhanden ist.

- Die Vinylether sind nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Alkanolen mit Acetaldehyd und
35 anschließender Wasserabspaltung bzw. durch katalytische Addition von Acetylen an Alkanole erhältlich. Besonders reine Monomere können auch hier durch Destillation erhalten werden. Bei Vinylethern mit mehr als 20 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil ist die unzersetzte Destillation technisch schwierig durchzuführen. In diesen Fällen ist eine Reinigung durch Filtration, Extraktion oder Umkristallisieren zur Entfernung der Katalysatoren empfehlenswert.

- 40 In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäuren in Form der Anhydride, soweit verfügbar, bei der Copolymerisation einzusetzen, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, da die Anhydride in der Regel besser mit den (Meth)acrylaten copolymerisieren. Die Anhydridgruppen der Copolymeren können dann direkt mit amino- oder hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden.

- 45 Die Umsetzung der Polymeren mit Aminen erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 250 °C im Verlauf von 0,3 bis 30 Stunden. Das Amin wird dabei in Mengen von ungefähr einem bis zwei Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid, d.i. ca. 0,9 bis 2,1 Mol/Mol, angewandt. Die Verwendung größerer oder geringerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil. Die Verwendung von 2 Mol Amin pro Mol Anhydrid führt zum Amid/Ammoniumsalz. Dieses läßt sich durch Erhitzen auf 150 bis 200 °C unter
50 Abspaltung von Wasser ins Diamid überführen. Bei Verwendung von 1 Mol eines primären Amins pro Mol Anhydrid kann das entstehende Monoamid durch Erhitzen auf 150 bis 250 °C in das Imid überführt werden.

- Die Umsetzung der Polymeren mit Alkoholen, Alkylphenolen oder deren Alkoxilaten erfolgt ebenfalls bei Temperaturen von 50 bis 250 °C. Der Alkohol oder das Phenol werden in Mengen von 1 bis 2 Mol pro Mol Anhydrid eingesetzt. Wird 1 Mol Alkohol eingesetzt, bildet sich der Halbester, bei 2 Molen Alkohol muß ein
55 Veresterungskatalysator zugesetzt und das Reaktionswasser entfernt werden, damit die Bildung des Diesters vollständig erfolgen kann.

Die Umsetzung der Copolymeren B kann auch sowohl mit einer aminogruppenhaltigen als auch mit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung erfolgen. Wird zuerst mit einem Alkohol, dann mit einem Amin umgesetzt, erhält man je nach Bedingungen ein Ester/Ammoniumsalz oder bei höherer Temperatur und Entfernung des Reaktionswassers ein Ester/Amid. Wird zuerst mit dem Amin umgesetzt, dann mit dem Alkohol wird unter Entfernen des Reaktionswassers bei höherer Temperatur gleich ein Ester/Amid erhalten.

Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen bzw. des Dicarbonsäureanhydrids mit den amino- oder hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, kann es manchmal von Vorteil sein, die Monoamide, Mono- oder Diester, Monoamid/Monoester usw. der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist dies jedoch technisch aufwendiger, da sich z.B. Amine auch an die Doppelbindung der Dicarbonsäuren anlagern können und dann keine Copolymerisation mehr möglich ist.

Die Herstellung der Copolymeren B erfolgt nach bekannten diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Polymerisationsverfahren wie Masse-, Suspensions-, Fällungs- oder Lösungspolymerisation und Initiierung mit üblichen Radikalspendern wie Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), Bis-(tert.-butylperoxid)-cyclohexan, tert.-Butylperoxiisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat, Di-cumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid und Mischungen untereinander. Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-% berechnet auf die Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 400 °C, vorzugsweise 70 bis 300 °C, wobei die Verwendung von Lösungsmitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur zweckmäßig unter Druck gearbeitet wird. Die Polymerisation wird zweckmäßig unter Luftaustausch, d.h. wenn nicht unter Siedebedingungen gearbeitet werden kann, z.B. unter Stickstoff oder Kohlendioxid durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation verzögert. Durch Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren wie Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch löslichen Komplexen von Schwermetallen wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom kann die Reaktion beschleunigt werden. Die üblicherweise eingesetzten Mengen liegen bei 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 0,1 bis 1000 Gew.-ppm. Bei der Wahl des Initiators bzw. Initiatorsystems ist es zweckmäßig, bei der gewählten Polymerisationstemperatur darauf zu achten, daß die Halbwertszeit des Initiators oder Initiatorsystems weniger als 4 Stunden beträgt.

Zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von Reglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise Allylalkohole, wie 1-Buten-3-ol, organische Mercaptoverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, die im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind z.B. übliche Rührkessel mit beispielsweise Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührer und für die kontinuierliche Herstellung Rührkaskaden, Rohrreaktoren und statische Mischer.

Die einfachste Polymerisationsmethode ist die Massepolymerisation. Dabei werden die Monomeren in Gegenwart eines Initiators und in Abwesenheit von Lösungsmitteln polymerisiert. Zweckmäßigerweise mischt man alle Monomeren in der gewünschten Zusammensetzung und legt einen kleinen Teil, z.B. ca. 5 bis 10 %, im Reaktor vor, erhitzt unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur und dosiert die restliche Monomerenmischung und den Initiator und gegebenenfalls Coinitiator sowie Regler innerhalb von 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden, gleichmäßig zu. Es ist dabei zweckmäßig, den Initiator sowie den Coinitiator getrennt in Form von Lösungen in einer kleinen Menge eines geeigneten Lösungsmittels zuzudosieren. Das Copolymere läßt sich dann direkt in der Schmelze oder nach Aufnahme in einem geeigneten Lösungsmittel zum erfindungsgemäßen Fließverbesserer umsetzen.

Geeignet zur Herstellung der gewünschten Copolymeren ist auch ein kontinuierliches Hochdruckverfahren, das Raum-Zeit-Ausbeuten von 1 bis 10 kg Polymer pro Liter Reaktor und Stunde zuläßt. Als Polymerisationsapparatur kann z.B. ein Druckkessel, eine Druckkesselkaskade, ein Druckrohr oder auch ein Druckkessel mit einem nachgeschalteten Reaktionsrohr, das mit einem statischen Mischer versehen ist, verwendet werden. Vorzugsweise polymerisiert man die Monomeren aus (Meth)acrylsäureestern, ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden und Vinylethern in mindestens zwei hintereinander geschalteten Polymerisationszonen. Dabei kann die eine Reaktionszone aus einem druckdichten Kessel, die andere aus einem heizbaren statischen Mischer bestehen. Man erhält dabei Umsätze von mehr als 99 %. Ein Copolymerisat aus (Meth)acrylsäureestern, Maleinsäureanhydrid und Octadecylvinylether kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man die Monomeren und einen geeigneten Initiator einem Reaktor oder

zwei hintereinander geschalteten Reaktionszonen, beispielsweise einer Reaktorkaskade, kontinuierlich zu-
führt und das Reaktionsprodukt nach einer Verweilzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, bei
Temperaturen zwischen 200 und 400 °C kontinuierlich aus der Reaktionszone ausschleust. Die Polymerisa-
tion wird zweckmäßig bei Drücken von mehr als 1 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 200 bar durchgeführt.

5 Die erhaltenen Copolymeren weisen Feststoffgehalte von über 99 % auf.

Eine weitere einfache Methode zur Herstellung der Copolymeren B ist die Lösungspolymerisation. Sie
wird durchgeführt in Lösungsmitteln, in denen die Monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich
sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren
keine Reaktion eingehen. Beispielsweise sind dies Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, hochsiedende Aroma-
10 tengemische wie z.B. Solvesso® 100, 150 und 200, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe
wie z.B. n-Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Octan, iso-Octan, Paraffinöle, Shellsol® TD, T und K
sowie Tetrahydrofuran und Dioxan, wobei zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer Tetrahydrofuran
und Dioxan besonders gut geeignet sind. Bei der Durchführung der Lösungspolymerisation ist es zweckmä-
15 ßig, Lösungsmittel und einen Teil der Monomerenmischung (z.B. ca. 5 bis 20 %) vorzulegen und den Rest
der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Coinitiator, Regler und Lösungsmittel
zuzudosieren. Die Monomeren können auch einzeln, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, zudosiert
werden. Dies empfiehlt sich bei Monomeren mit stark unterschiedlicher Reaktivität und wenn eine beson-
ders gleichmäßige Verteilung des weniger reaktiven Monomeren im Polymer gewünscht wird. Dabei wird
20 das weniger reaktive Monomer schneller und das reaktivere Monomer langsamer zudosiert. Es ist auch
möglich die gesamte Menge eines Monomeren, vorzugsweise des weniger reaktiven Anhydrids oder
Vinylethers, vorzulegen und nur das (Meth)acrylat zuzudosieren. Schließlich ist es auch möglich die
gesamten Monomeren und das Lösungsmittel vorzulegen und nur den Initiator und gegebenenfalls Coinitia-
tor und Regler zuzudosieren ("Batch"-Fahrweise). Bei der Durchführung dieser Fahrweise in größerem
Maßstab können jedoch Probleme mit der Wärmeabführung auftreten, so daß diese Fahrweise nur bei
25 geringen Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren angewendet werden sollte. Die Konzentra-
tionen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.-%, bevorzugt 30 und 70
Gew.-%. Das feste Copolymer kann problemlos durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden.
Es ist jedoch zweckmäßig, ein Lösungsmittel zur Polymerisation zu wählen, welches mit dem Mitteldestillat
verträglich ist, so daß die Polymerisationslösung dem Mitteldestillat direkt zugesetzt werden kann. Die
30 Lösungspolymerisation ist die bevorzugte Herstellungsform für die Copolymeren aus (Meth)acrylaten und
Dicarbonsäure(anhydride)n.

In der Technik besteht die Notwendigkeit, die erfindungsgemäßen Additive, bestehend aus einem
Fließverbesserer A und einem Copolymeren B, in leicht handhabbarer Form bereitzustellen. Dazu sollten die
Polymeren A und B zusammen in Form eines Konzentrats vorliegen, da die Verwendung von 2 Konzentra-
35 ten - je eins für Polymer A und Polymer B - die Handhabung erschwert. Aufgrund der möglichen
Unverträglichkeit der Polymeren A und B, kann es bei der reinen Abmischung der beiden Polymeren in
einem gemeinsamen Lösungsmittel zur Phasenseparation kommen. Diese kann gegebenenfalls durch
geeignete Lösungsmittel und/oder Zusatzstoffe unterdrückt werden. Geeignet sind z.B. Alkanole wie iso-
Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, iso-Decanol und deren Addukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder
40 Butylenoxid, Alkylphenole und deren Addukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid sowie
Halbester oder Diester von Dicarbonsäuren mit Alkanolen oder (Oligo)alkylenoxidhalbethern wie Motto-
oder Dibutylphthalat, Mono- oder Di-2-ethylhexylphthalat oder Di-(2-methoxyethyl)phthalat.

Eine weitere Methode, eine eventuelle Phasenseparation zu vermeiden, besteht darin, das Copolymer B
zumindest zum Teil auf den Fließverbesserer zu pfpfen. Zur Pfpfung wird vorzugsweise die Masse- oder
45 Lösungspolymerisation verwendet. Die Polymerisation kann nach der "Batch"- oder Zulauffahrweise erfol-
gen. Bei der "Batch"-Fahrweise wird die gesamte Menge an Fließverbesserer A, auf die gepfpft werden
soll, zusammen mit den Monomeren vorgelegt und Initiator sowie gegebenenfalls Coinitiator und Regler
zudosiert. Bei der Zulauffahrweise wird die gesamte Menge an Fließverbesserer A, auf die gepfpft werden
soll, gegebenenfalls zusammen mit einem Teil der Monomeren vorgelegt und der Rest der Monomeren,
50 Initiator sowie gegebenenfalls Coinitiator und Regler zudosiert.

Wie bereits erwähnt, ist es nicht nötig das Copolymer B auf den gesamten Anteil des Fließverbesserers
A zu pfpfen. Beispielsweise wird man bei einem Verhältnis A:B von 90:10 aus Gründen der Raum-Zeit-
Ausbeute das Copolymer B nur auf einen Anteil von 2 bis 20 Gew.-% der Gesamtmenge von A pfpfen.
Bei einem Verhältnis von A:B von 40:60 jedoch auf einen Anteil von 30 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge
55 von A.

Auch ist es nicht nötig, das Copolymer B vollständig auf einen Teil des Fließverbesserers A zu pfpfen. Dies ist ohnehin schwierig, da die Pfpfaubeute im allgemeinen 100 % nicht erreicht, so daß in den beschriebenen Konzentraten neben Pfpfcopolymerisaten und unumgesetztem oder zugemischtem Fließverbesserer A auch nicht gepfpftes Copolymer B vorliegen kann.

5 Die K-Werte (nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932)), bestimmt in 2 %iger (Gew./Vol.) xylolischer Lösung der Copolymerisate B liegen zwischen 10 und 50, vorzugsweise zwischen 10 und 40 und besonders bevorzugt zwischen 13 und 30. Der besonders bevorzugte Bereich entspricht Molekulargewichten zwischen ca. 5000 und 25.000 g/mol (Zahlenmittelwerte, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrol-Standards).

10 Die erfindungsgemäßen Additive A und B werden den Erdölmitteldestillaten in Mengen von zusammen 50 bis 5000 ppm, bevorzugt 100 bis 2000 ppm, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mitteldestillate, enthaltend geringe Mengen eines Fließverbesserers A und eines Copolymeren B, können, je nach Verwendungszweck, noch andere Additive oder Zusatzstoffe wie Dispergatoren, Anti-Schaum-Additive, Korrosionsschutzmittel, Antioxidantien, Farbstoffe u.a. enthalten.

15 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren B

Beispiel 1

20 In einem Reaktor, der versehen war mit Rührer, Heizung und Zulaufvorrichtung wurden 24,5 g Vinyloctadecylether, 8,1 g Maleinsäureanhydrid, 20 g Laurylacrylat (n-Alkylacrylat-Mischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus max. 1,5 Gew.-% n-Decanol, 51 bis 57 Gew.-% n-Dodecanol, 41 bis 47 Gew.-% n-Tetradecanol und max. 1,5 Gew.-% n-Hexadecanol) und 79 g Solvesso®
25 150 (hochsiedendes Aromatengemisch der Fa. Esso) im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und 147,4 g Laurylacrylat in 76 g Solvesso® 150 gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 0,6 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 30,0 g Solvesso® 150 innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 15 g Solvesso® 150 zugegeben und noch eine Stunde bei 100 °C nachgeheizt. Man erhielt
30 eine klare, gelbliche ca. 50 gew.-%ige Lösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 16,9; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylother ca. 80:10:10.

Beispiel 2

35 In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 167,4 g Laurylacrylat, 8,1 g Maleinsäureanhydrid, 24,5 g Vinyloctadecylether und 163 g Solvesso® 150 im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 0,6 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 30 g Solvesso® 150 gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,2 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 7 g Solvesso® 150 zugegeben und eine Stunde bei 100 °C nacherhitzt. Es wurde eine klare, gelbliche, ca. 50
40 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 18,9; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylother ca. 80:10:10.

Beispiel 3

45 Wie Beispiel 2, jedoch wurde anstelle von Solvesso® 150 ein hochsiedendes n- und iso-Paraffingemisch der Fa. Shell (Shellsol® K) als Lösungsmittel verwendet.

Es wurde eine klare, hellgelbe, viskose, ca. 50 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 30,6; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylother ca. 80:10:10.

50 Beispiel 4

Wie Beispiel 2, jedoch mit 65,8 g Vinyloctadecylether, 21,7 g Maleinsäureanhydrid und 112,5 g Laurylacrylat.

Man erhielt eine klare, gelbliche, ca. 50 gew.-%ige Lösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 17,3; das
55 Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylother ca. 50:25:25.

Beispiel 5

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurde 104,4 g eines C₁₈- bis C₂₂-Alkylvinylethers (hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus max. 41 bis 43 Gew.-% n-Octadecanol, 9 bis 13 Gew.-% n-Eicosanol, 43 bis 46 Gew.-% n-Docosanol), 29,8 g Maleinsäureanhydrid und 185 g Shellsol® K im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und mit 50 g einer Lösung von 375 g Laurylacrylat in 202 g Shellsol® K versetzt und der Rest der Lösung gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 1,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 75,0 g Shellsol® K innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 37,5 g Solvesso® 150 zugegeben und noch eine Stunde bei 100 °C nachgeheizt. Man erhielt eine klare, gelbliche ca. 50 gew.-%ige Lösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 20,3; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylether ca. 70:15:15.

Beispiel 6

Wie Beispiel 5, jedoch wurde anstelle von Laurylacrylat eine n-Alkylacrylatmischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung folgender Zusammensetzung verwendet: 5 bis 8 Gew.-% n-Octanol, 5 bis 7 Gew.-% n-Decanol, 44 bis 50 Gew.-% n-Dodecanol, 14 bis 20 Gew.-% n-Tetradecanol, 8 bis 10 Gew.-% n-Hexadecanol und 8 bis 12 Gew.-% n-Octadecanol. Es wurde eine klare, hellgelbe, viskose, ca. 50 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 18,5; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylether ca. 70:15:15.

Beispiel 7

Wie Beispiel 5, jedoch wurden anstelle des C₁₈- bis C₂₂-Vinylethers 94 g n-Octadecylvinylether eingesetzt. Es wurde eine klare, hellgelbe, viskose, ca. 50 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 20,3; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylether ca. 70:15:15.

Beispiel 8

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 207,5 g Vinyloctadecylether und 138 g Shellsol® K im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 1,45 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 95 g Shellsol® K, innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 88,9 Laurylacrylat in 10 g Shellsol® K sowie 68,6 Maleinsäureanhydrid in flüssiger Form gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde bei 100 °C nacherhitzt und mit 115 g Solvesso® 150 verdünnt. Es wurde eine klare, gelbliche, ca. 50 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 21,5; das Molverhältnis Acrylat zu Maleinsäureanhydrid zu Vinylether ca. 20:40:40.

Beispiel 9

Pfropfung von Laurylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Octadecylvinylether auf einen Fließverbesserer, bestehend aus 60 Gew.-% Ethylen und 40 Gew.-% Vinylpropionat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie) = FI(A). In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 170 g des Fließverbesserers FI(A), 28,7 g Maleinsäureanhydrid, 51 g Octadecylvinylether, 53,9 g Laurylacrylat und 76 g Solvesso® 150 im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Dazu wurden eine Mischung aus 170 g Laurylacrylat, 36,2 g Octadecylvinylether und 23 g Solvesso® 150 in 2 Stunden sowie eine Lösung von 1,02 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, gelöst in 71,1 g Solvesso® 150 innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,34 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 25,5 g Solvesso® 150 zugegeben, eine Stunde nachgeheizt und mit 314,5 g Solvesso® 150 verdünnt. Es wurde eine ca. 50 gew.-%ige schwach trübe Polymerlösung vom K-Wert 23,1 erhalten.

Beispiele 10 bis 18

Umsetzung der Copolymeren aus den Beispielen 1 bis 8 mit Aminen und Alkoholen

Die Umsetzung wurde durchgeführt, indem die obigen Polymerlösungen mit der entsprechenden Menge des Amins versetzt und bei 100 °C so lange gerührt wurden, bis im Infrarot-Spektrum die Anhydrid-Bande verschwunden war. Die Umsetzung mit Alkoholen und deren Alkoxilaten erfolgte bei 150 °C in 3 bis 6 Stunden und wurde mit 1 mol-% Methansulfonsäure katalysiert.

Beispiel Nr.	Polymer aus Beispiel Nr.	umgesetzt mit	Mol pro Mol MSA
10	2	O	1
11	1	A	2
12	5	A	1
13	7	T	1
14	7	T	2
15	7	AP-8	1
16	7	EH	1
17	7	AT-11	1
18	8	A	1

Beispiel 19

Von der Polymerlösung aus Beispiel 9 wurden 93,3 g mit 105 g FI(A) und 105 g Solvesso® 150 bei 60 °C gemischt. Es wurde eine bei Raumtemperatur trübe Mischung erhalten, die aus insgesamt ca. 80 Teilen Fließverbesserer FI(A) und 20 Teilen Copolymer B besteht. Die Mischung ist mehr als 10 Wochen bei Raumtemperatur stabil.

Beispiel 20

25 g einer 50 gew.-%igen Polymerlösung gemäß Beispiel 13 wurden mit 0,84 g 2-Ethylhexylamin und 0,84 g Solvesso® 150 bei 40 °C 30 Minuten gerührt. In diesem Beispiel wird der Monoester in das Ester-Ammoniumsalz überführt.

- A handelsübliche Aminmischung eines hydrierten Ditalgfettamins mit folgender Kettenlängenverteilung: 1 % n-C₁₂, 4 % n-C₁₄, 31 % n-C₁₆, 59 % n-C₁₈, Rest ungesättigt
- O n-Octadecylamin
- T Talgfettalkohol (ca. 30 Gew.-% C₁₆ und 70 Gew.-% C₁₈)
- AP-8 Lutensol AP 8 (Alkylphenol • 8 Mol Ethylenoxid)
- AT-11 Lutensol AT 11 (C₁₆/C₁₈ Fettalkohol • 11 Mol Ethylenoxid)

Verwendungsbeispiele

Im folgenden bedeuten:

FI Fließverbesserer, im besonderen

FI(A) Ethylen/Vinylpropionat (mit ca. 40 Gew.-% Vinylpropionat) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie)

FI(B) Ethylen/Vinylacetat (mit ca. 30 Gew.-% Vinylacetat) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500

Bei den Fließverbesserern FI(A) und FI(B) handelt es sich um handelsübliche Produkte, z.B. die Keroflux® Marken der Fa. BASF.

Als Mitteldestillate wurden Heizöle und Dieselkraftstoffe in handelsüblicher westdeutscher Raffineriequalität verwendet. Sie sind als Mitteldestillat I, II, III und IV bezeichnet.

EP 0 485 774 A1

Mitteldestillat				
	I	II	III	IV
Trübungspunkt (° C)	+ 6	+ 2	+ 4	+ 5
CFPP (° C)	0	- 3	- 1	- 2
Siedeanfang (° C)	155	175	169	174
20 % Siedepunkt (° C)	232	247	222	219
50 % Siedepunkt (° C)	280	285	262	272
90 % Siedepunkt (° C)	352	354	351	365
Siedeende (° C)	382	375	381	385

Testmethode:

Geprüft wurde der "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) nach DIN 51 428. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

5	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
10	1	ohne	-	0	(-3)	(-1)	(-2)
	2	FI(A)	300	-	(-6)	-	-
	3	FI(A)	500	(-3)	-	(-2)	(-3)
	4	FI(B)	500	(-3)	-	(-4)	(-2)
15	5	Copolymer 1	500	(-1)	-	-	-
	6	FI(A)	250	(-10)	-	-	-
		Copolymer 1	250				
	7	FI(A)	400	(-13)	-	(-19)	(-16)
20		Copolymer 1	100				
	8	FI(A)	240	-	(-13)	-	-
		Copolymer 1	60				
	9	FI(B)	400	(-16)	-	-	-
25		Copolymer 1	100				
	10	FI(A)	400	(-15)	-	(-15)	(-16)
		Copolymer 2	100				
	11	FI(A)	240	-	(-13)	-	-
30		Copolymer 2	60				
	12	FI(A)	400	(-17)	-	-	-
		Copolymer 3	100				
	13	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
35		Copolymer 4	100				
	14	FI(A)	400	(-16)	-	-	-
		Copolymer 5	100				
	15	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
40		Copolymer 6	100				
	16	FI(A)	400	(-15)	-	-	-
		Copolymer 7	100				
	17	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
45		Copolymer 8	100				
	18	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
		Copolymer 10	100				
	19	FI(A)	400	(-16)	-	-	-
	Copolymer 11	100					
	20	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 12	100				

50

55

Tabelle (Fortsetzung)

5	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
10	21	FI(A)	400	(-16)	-	-	-
		Copolymer 13	100				
	22	FI(A)	400	(-15)	-	-	-
		Copolymer 14	100				
15	23	FI(A)	400	(-11)	-	-	-
		Copolymer 15	100				
	24	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 16	100				
20	25	FI(A)	400	(-15)	-	-	-
		Copolymer 17	100				
	26	FI(A)	400	(-18)	-	-	-
		Copolymer 18	100				
25	27	Copolymer 19	500	(-13)	-	-	-
	28	FI(A)	400	(-15)	-	-	-
		Copolymer 20	100				

30 *) Dosiert wurden jeweils 50 gew.-%ige Lösungen der Fließverbesserer FI(A) und FI(B) sowie der Copolymeren, d.h. die Dosierung an Wirksubstanz entspricht der Hälfte der in der Tabelle angegebenen Werte.

35 Wie die obigen Beispiele zeigen, wirken die herkömmlichen Fließverbesserer FI(A) und FI(B) in den Mitteldestillaten nur ungenügend. Alleiniger Zusatz der erfindungsgemäßen Copolymere verschlechtert den CFPP der Mitteldestillate eher noch. Die synergistische Wirkung von Fließverbesserer und erfindungsgemäßen Copolymeren wird durch die Beispiele 6 bis 28 verdeutlicht.

40 Patentansprüche

1. Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, enthaltend geringe Mengen

A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und

B) Copolymere, die

45 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 ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und

50 c) zu 5 bis 60 mol-% aus einem oder mehreren Alkylvinylethern mit C₁₈- bis C₂₈-Alkylseitenketten bestehen

und das Gewichtsverhältnis von A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

2. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren B aus 40 bis 90 mol-% der unter a) genannten Monomeren und zu je 5 bis 40 mol-% der unter b) und c) genannten Monomeren bestehen.

55

3. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren aus C₄- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten und Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid und C₁₈- bis C₂₈-Alkylvinylethern bestehen.
- 5 4. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylsubstituenten in den Copolymeren B geradkettig und unverzweigt sind.
5. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäuren oder deren Anhydride in den copolymeren B mit aminogruppenhaltigen und/oder hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt sind.
- 10 6. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die herkömmlichen Fließverbesserer Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat sind.
- 15 7. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren zu 0 bis 100 % auf die herkömmlichen Fließverbesserer gepfropft sind.
8. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdölmitteldestillate die Fließverbesserer A und die Copolymeren B zusammen in Anteilen von 50 bis 5000 ppm enthalten.

20

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung von Erdölmitteldestillaten mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, dadurch gekennzeichnet, daß man den Erdölmitteldestillaten geringe Mengen
25 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 ungesättigten Dicarbonsäuren oder
30 deren Anhydride und
c) zu 5 bis 60 mol-% aus einem oder mehreren Alkylvinylethern mit C₁₈- bis C₂₈-Alkylseitenketten bestehen
zugibt,
wobei das Gewichtsverhältnis von A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.
- 35 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymere B zugibt, die aus 40 bis 90 mol-% der unter a) genannten Monomeren und zu je 5 bis 40 mol-% der unter b) und c) genannten Monomeren bestehen.
- 40 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymere B zugibt, die aus C₄- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten und Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid und C₁₈- bis C₂₈-Alkylvinylethern bestehen.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylsubstituenten in den Copolymeren B geradkettig und unverzweigt sind.
- 45 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäuren oder deren Anhydride in den Copolymeren B mit aminogruppenhaltigen und/oder hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt sind.
- 50 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als herkömmliche Fließverbesserer Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat zugibt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymere zugibt, die zu 0 bis 100 % auf die herkömmlichen Fließverbesserer gepfropft sind.
- 55 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Erdölmitteldestillaten die Fließverbesserer A und die Copolymeren B zusammen in Anteilen von 50 bis 5000 ppm zugibt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 8117

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	FR-A-2 592 658 (IFP ET ELF) * das ganze Dokument * ---	1-6,8	C10L1/18 C10L1/14 C10L1/22
Y	EP-A-0 360 419 (EXXON) * das ganze Dokument * ---	1-6,8	
A	GB-A-1 161 188 (SHELL) * das ganze Dokument * ---	1,3	
D,A	DE-A-1 645 785 (SHELL) * das ganze Dokument * ---	1,3	
D,A	EP-A-0 307 815 (BASF) * das ganze Dokument * ---	1	
A	FR-A-1 147 212 (CALIFORNIA RES. CORP.) * das ganze Dokument * ---	5	
Y	GB-A-2 160 536 (ELF ET CECA) * das ganze Dokument * ---	1-6,8	
A	FR-A-2 572 410 (ELF ET CECA) * das ganze Dokument * ---	7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 161 452 (STAMBAUGH ET AL.) * das ganze Dokument * -----	7	C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18 DEZEMBER 1991	Prüfer DE LA MORINERIE
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	