



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 486 836 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **15.02.95**

Int. Cl.⁸: **C10L 1/18**

Anmeldenummer: **91118118.8**

Anmeldetag: **24.10.91**

Erdölmitteldestillate mit verbesserten Flieseigenschaften in der Kälte.

Priorität: **14.11.90 DE 4036227**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.92 Patentblatt 92/22

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
15.02.95 Patentblatt 95/07

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

Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 360 419	EP-A- 0 384 367
FR-A- 2 572 410	FR-A- 2 592 658
GB-A- 1 154 966	GB-A- 1 161 188
US-A- 3 961 915	

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: **Konrad, Gerd, Dr.**
Albert-Einstein-Allee 33
W-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: **Wenderoth, Bernd, Dr.**
Schwalbenstrasse 26
W-6840 Lampertheim (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)

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

EP 0 486 836 B1

Beschreibung

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 enthalten und 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 (Kartenhäusstruktur), 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.

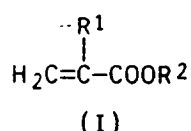
Die DE-A-20 47 448 beschreibt den Zusatz einer Mischung, bestehend aus Polyvinylethern und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, zu paraffinbasischen Rohölen.

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.

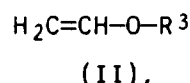
Bezüglich ihrer Wirksamkeit als Kältefließverbesserer in Mitteldestillaten lassen diese Polymeren jedoch noch zu wünschen übrig.

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

Demgemäß wurde nun gefunden, daß Erdölmitteldestillate, enthaltend geringe Mengen von A bekannten Fließverbesserern auf Ethylenbasis und B Copolymeren, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formel I als auch II bestehen,



und



5

wobei

- R^1 Wasserstoff oder Methyl,
 R^2 C_8 - bis C_{18} -Alkyl und
 R^3 C_{18} - bis C_{28} -Alkyl bedeuten,
 diese Anforderungen erfüllen.

10

Das Gewichtsverhältnis von Monomeren gemäß Formel I zu Monomeren gemäß Formel II liegt zwischen 10:90 und 95:5, bevorzugt zwischen 40:60 und 95:5 und besonders bevorzugt zwischen 60:40 und 90:10 und das Verhältnis 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.

15

Die Alkylreste R^2 und R^3 sind bevorzugt geradkettig und unverzweigt. Es können jedoch auch bis zu 20 Gew.-% cyclische und/oder verzweigte Anteile enthalten sein.

Beispiele für Monomere gemäß Formel I 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.

20

Beispiele für Monomere gemäß Formel II sind n-Octadecylvinylether, n-Eicosylvinylether, n-Docosylvinylether, n-Tetracosylvinylether, n-Hexacosylvinylether und n-Octacosylvinylether sowie Mischungen davon.

Die Copolymeren B bestehen zu mindestens 70 Gew.-% aus Monomeren gemäß Formeln I und II. Zusätzlich können noch bis zu 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten sein, wie z.B. Styrol, Alkylstyrole, geradkettige oder verzweigte Olefine mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Vinylester von C_1 - bis C_5 -Carbonsäuren, Acrylnitril, N-Alkyl-substituierte Acrylamide, N-haltige, ethylenisch ungesättigte Heterocyklen wie Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol oder Vinylpyridin, hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Monomere wie Butandiolmonoacrylat, Hexandiolmonoacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat sowie (Meth)acrylsäureester aus C_1 - bis C_8 -Alkanolen wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat u.a., sowie Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureester aus C_1 - bis C_{28} -Alkanolen.

30

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 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.

35

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.

40

Die Monomeren gemäß Formel I 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 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 radikalische Polymerisation stört, ist die Neutralisation der Katalysatorsäure sowie überschüssiger (Meth)acrylsäure mit z.B. Aminen oder deren Entfernung durch Waschen der Esterlösung mit alkalischen Mitteln und Wasser zur Herstellung der Copolymeren B angezeigt. Besonders reine Ester können durch Destillation der vorgereinigten Esterlösung erhalten werden.

45

50

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung der Monomeren gemäß Formel I ist die Umsetzung von (Meth)acrylsäurechlorid oder -anhydrid mit den entsprechenden Alkanolen sowie die als Umesterung bekannte 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.

55

Die Vinylether gemäß Formel II sind nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Alkanolen mit Acetaldehyd und 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.

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, Diacetylperoxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidcarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidcarbonat, 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, Dicumylperoxid, 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 Rührkesselskaskaden, 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 als erstarrte Schmelze oder nach Aufnahme in einem geeigneten Lösungsmittel dem Mitteldestillat zusammen mit dem Fließverbesserer zugeben.

Geeignet zur Herstellung der gewünschten Copolymeren ist auch ein kontinuierliches Hochdruckverfahren, das Raum-Zeit-Ausbeuten von 1 bis 50 kg Polymer pro Liter Reaktor und Stunde zuläßt. Als Polymerisationsapparatur kann z.B. ein Druckkessel, eine Druckkesselskaskade, 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 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 Copolymer aus (Meth)acrylsäureestern und Vinylethern kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man die Monomeren und einen geeigneten Initiator einem Reaktor oder zwei hintereinander geschalteten Reaktionszonen, beispielsweise eine Reaktorkaskade, kontinuierlich zuführt 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 Polymerisation wird zweckmäßig bei Drücken von mehr als 1 bar,

vorzugsweise zwischen 1 und 200 bar durchgeführt. Die erhaltenen Copolymeren weisen Feststoffgehalte von über 99 % auf und können ohne weitere Behandlung dem Mitteldestillat zugeführt werden.

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 Aromatengemische 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 zweckmäßig, 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, wie dies bei (Meth)acrylaten und Vinylethern der Fall ist und wenn eine besonders gleichmäßige Verteilung des weniger reaktiven Vinylethers gewünscht wird. Dabei wird das weniger reaktive Monomer schneller und das reaktivere Monomer langsamer zudosiert. Es ist auch möglich die gesamte Menge eines Monomeren, vorzugsweise des weniger reaktiven 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 Coinitiator 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 geringen Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren angewendet werden sollte. Die Konzentrationen 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 Polymerisatlösung dem Mitteldestillat direkt zugesetzt werden kann. Die Lösungspolymerisation ist die bevorzugte Herstellungsform für die Copolymeren aus (Meth)acrylaten und Vinylethern.

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 Konzentraten - 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 Butylenoxid, Alkylphenole und deren Addukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid sowie Halbester oder Diester von Dicarbonsäuren mit Alkanolen oder (Oligo)alkylenoxidhalbethern wie Mono- 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 Lösungspolymerisation verwendet. Die Polymerisation kann nach der "Batch"- oder Zulauffahrweise erfolgen. 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, 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 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 Pfpfausbeute 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.

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).

Die erfindungsgemäßen Additive A und B werden den Erdölmitteldestillaten zusammen in Mengen von 5 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.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

10

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren B

Beispiel 1

15

In einem Reaktor, der versehen war mit Rührer, Heizung und Zulaufvorrichtung wurden 144 g Laurylacrylat, 16 g n-Octadecylvinylether, 0,16 g 2-Mercaptoethanol, 65 mg Triethylamin und 69 g Toluol im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 0,64 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 38,2 g Toluol gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 100 °C nacherhitzt und mit ca. 54 g Toluol verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche ca. 50 20 gew.-%ige Lösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 24,8.

Beispiel 2

25

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 144 g Laurylacrylat, 16 g n-Octadecylvinylether und 68,6 g Solvesso® 150 (hochsiedendes Aromatengemisch der Fa. Esso) im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 80 °C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 0,48 g Azoisobutyronitril in 30 g Solvesso® 150 gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,16 g Azoisobutyronitril in 8,5 g Solvesso® 150 zugegeben, zwei Stunden bei 80 °C nacherhitzt und mit 53,5 g Solvesso® 150 verdünnt. Es wurde eine klare, farblose, viskose, ca. 50 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des 30 Polymeren betrug 28,3.

Beispiel 3

35

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 29,2 g Laurylacrylat, 7,3 g n-Octadecylvinylether und 55,4 g Shellsol® K (hochsiedendes n- und iso-Paraffingemisch der Fa. Shell) im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 102,1 g Laurylacrylat, 26,0 g n-Vinyloctadecylether und 14,6 g Shellsol® K sowie innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 0,5 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 25 g Shellsol® K gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,17 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 4,2 g Shellsol® K zugegeben, eine Stunde bei 100 °C nacherhitzt und mit 67,5 g Shellsol® K verdünnt. Es wurde eine klare, farblose, schwach viskose Polymerlösung 40 erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 19,6.

45

50

55

Nach analogem Verfahren wie in Beispiel 3 wurden die Beispiele 4 bis 18 hergestellt.

Tabelle

Beispiel Nr.	Vorlage (g)	Zulauf 1 (g)	Zulauf 2 (g)	Acrylat zu Vinylether	T (°C)	K-Wert
4	43,2 LA 10,8 V18 60,0 SK	116,8 LA 29,2 V18 16,0 SK	0,6 TBPO 30,0 SK	80/20	100	21,8
5	54,0 LA 40,0 V18 69,0 SK	106,0 LA 12,0 SK	0,6 TBPO 30,0 SK	80/20	90	30,0
6	98,9 LA 49,5 V18 149,0 SK	390,6 LA 195,3 V18 65,8 SK	2,2 TBPO 173,3 SK	67/33	100	17,2
7	83,3 LA 65,2 V18 149,0 SK	334,7 LA 261,8 V18 65,8 SK	2,2 TBPO 179,0 SK	56/44	100	16,4
8	59,4 LA 89,0 V18 149,0 SK	238,6 LA 357,9 V18 65,8 SK	2,2 TBPO 179,0 SK	40/60	95	15,8

Tabelle (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Vorlage (g)	Zulauf 1 (g)	Zulauf 2 (g)	Acrylat zu Vinylether	T (°C)	K-Wert
9	153,6 LA 38,4 V1822 193,8 SK	358,4 LA 89,6 V1822 49,3 SK	2,0 TBPO 96,0 SK	80/20	100	24,5
10	wie Beispiel 9, jedoch mit V20+ anstelle von V1822			80/20	100	19,8
11	wie Beispiel 9, jedoch mit A8-18 anstelle von LA			80/20	100	22,1
12	7,9 LA 20,0 V18 1,1 Vpr 18,0 Toluol	82,1 LA 8,9 Vpr 8,9 Toluol	0,3 TBPO 16,0 Toluol		100	23,2
13	wie Beispiel 12, jedoch mit Diethylamino- ethylacrylat anstelle von Vpr				100	25,2
14	wie Beispiel 12, jedoch mit Styrol anstelle von Vpr				100	37,4

Tabelle

Beispiel Nr.	Vorlage (g)	Zulauf 1 (g)	Zulauf 2 (g)	Acrylat zu Vinylether	T (°C)	K-Wert
15	wie Beispiel 12, jedoch mit Isobutylacrylat anstelle von Vpr				100	25,2
16	wie Beispiel 12, jedoch mit Vinylpyrrolidon anstelle von Vpr				100	23,6
17	120,0 LA Vgl. Vers. 143,0 SK	480,0 LA 247,6 SK	1,8 TBPO 100,0 SK		100	24,5
18	151,4 LA Vgl. Vers. 37,8 V4 nach 209,8 C-hex	408,6 LA 102,2 V4 56,2 C-hex	2,1 AIBN 105,0 Toluol	80/20	85	23,7
EP-A-360 419						

5	LA	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
10	A8-18	n-Alkylacrylat-Mischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus 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
15	v18	N-Octadecylvinylether
20	v1822	n-Alkylvinylethermischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus 41 bis 43 Gew.-% n-Octadecanol, 9 bis 13 Gew.-% n-Eicosanol und 43 bis 46 Gew.-% n-Docosanol
25	v20+	n-Alkylvinylethermischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus max 6 Gew.-% n-Octadecanol, 40 bis 60 Gew.-% n-Eicosanol, 23 bis 35 Gew.-% n-Docosanol, 10 bis 18 Gew.-% n-Tetracosanol und 2 bis 8 Gew.-% n-Hexacosanol
30	Vpr	Vinylpropionat,
	SK	Shellsol® K,
	V i-4	Isopropylvinylether
	C-hex	Cyclohexan,
35	TBPO	tert.-Butylper-2-ethylhexanoat,
	AIBN	Azoisobutyronitril

40 Beispiel 19 (Vergleichsversuch analog EP-A-360 419, Beispiel C4)

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 51,4 g (ca. 0,1 Mol) Di-n-Tetradecylfumarat und 10,0 g (0,1 Mol) n-Butylvinylether mit schwachen Stickstoffstrom und Rühren auf 90 °C erhitzt. Dann wurden 0,4 g AIBN zugegeben und 6 Stunden polymerisiert, wobei jede Stunde weitere 0,1 g AIBN zugesetzt wurden. Es wurde eine viskose, 99 gew.-%ige Polymerlösung vom K-Wert 11,5 erhalten.

Beispiel 20 (Vergleichsversuch analog DE-A-16 45 785)

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 1,5 g Bortrifluorid-etherat in 187,5 g Toluol vorgelegt und bei 30 °C eine Lösung von 90 g n-Octadecylvinylether in 22,5 g Toluol gleichmäßig innerhalb einer Stunde zudosiert, weitere 10 Minuten gerührt und die Polymerisation durch Zugabe von 5 ml Methanol beendet. Die Polymerlösung wurde in Aceton gefällt und im Vakuum getrocknet. Der K-Wert betrug 15,4.

Die Beispiele 17 bis 20 sind Vergleichsbeispiele und nicht Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

55 Beispiel 21

Pfropfung von Laurylacrylat und n-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 215 g des Fließverbesserers FI(A) und 86 g Shellsol® K im schwachen Stickstoffstrom und Rühren auf 100 °C erhitzt. Dazu wurden 86 g einer Mischung aus 516 g Laurylacrylat, 129 g n-Octadecylvinylether und 73,1 g Shellsol® K gegeben und der Rest der Mischung in 2 Stunden gleichmäßig zudosiert. Gleichzeitig wurden 1,94 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, gelöst in 64,5 g Shellsol® K innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,65 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 21,5 g Shellsol® K zugegeben, eine Stunde nachgeheizt und mit 615 g Solvesso® 150 (hochsiedendes Aromatengemisch der Fa. Esso) verdünnt. Es wurde eine ca. 50 gew.-%ige schwach trübe Polymerlösung vom K-Wert 25,2 erhalten. Davon wurden 80 g mit 110 g FI(A) und 110 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.

Verwendungsbeispiele

15

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

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

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

30

Mitteldestillat				
	I	II	III	IV
Trübungspunkt (°C)	+ 6	+ 4	+ 4	+ 5
CFPP (°C)	0	- 2	- 1	- 2
Siedeanfang (°C)	155	131	169	174
20 % Siedepunkt (°C)	232	216	222	219
50 % Siedepunkt (°C)	280	262	262	272
90 % Siedepunkt (°C)	352	346	351	365
Siedeende (°C)	382	375	381	385

35

40

Testmethode:

Geprüft wurde der "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) nach DIN 51428. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

45

50

55

Tabelle

5	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
10	1	ohne	-	0	(-2)	(-1)	(-2)
	2	FI(A)	300	(-3)	(-2)	(-2)	(-2)
	3	FI(A)	500	(-3)	(-2)	(-1)	(-3)
	4	FI(B)	500	(-3)	-	(-4)	(-2)
	5	FI(C)	500	(-3)	(-4)	(-5)	(-2)
15	6	Copolymer 3	500	(+2)	-	-	-
	7	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
	8	Copolymer 1	100				
20	8	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 2	100				
	9	FI(A)	300	(-10)	-	-	-
		Copolymer 3	200				
25	10	FI(A)	400	(-16)	-	-	-
		Copolymer 3	100				
	11	FI(A)	450	(-14)	-	-	-
		Copolymer 3	50				
30	12	FI(A)	475	(-14)	-	-	-
		Copolymer 3	25				
	13	FI(A)	160	-	-	(-15)	-
		Copolymer 4	40				
35	14	FI(A)	240	(-13)	(-16)	-	(-14)
		Copolymer 4	60				
	15	FI(A)	320	-	-	(-16)	-
		Copolymer 4	80				
40	16	FI(A)	400	(-16)	(-17)	-	(-15)
		Copolymer 4	100				
	17	FI(A)	160	-	-	(-14)	-
		Copolymer 5	40				
45	18	FI(A)	240	(-14)	(-14)	-	(-13)
		Copolymer 5	60				

50

55

Tabelle (Fortsetzung)

5	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
10	19	FI(A)	320	-	-	(-16)	-
		Copolymer 5	80				
	20	FI(A)	400	(-15)	(-16)	-	(-16)
		Copolymer 5	100				
15	21	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
		Copolymer 6	100				
	22	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
		Copolymer 7	100				
20	23	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
		Copolymer 8	100				
	24	FI(A)	400	(-12)	-	-	-
		Copolymer 9	100				
25	25	FI(A)	400	(-10)	-	-	-
		Copolymer 10	100				
	26	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 11	100				
30	27	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 12	100				
	28	FI(A)	400	(-15)	-	-	-
		Copolymer 13	100				
35	29	FI(A)	400	(-10)	-	-	-
		Copolymer 14	100				
	30	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 15	100				
40	31	FI(A)	400	(-15)	-	-	-
		Copolymer 16	100				
	32	FI(B)	240	(-10)	(-14)	-	(-12)
		Copolymer 4	60				
45	33	FI(B)	400	(-10)	(-15)	-	(-12)
		Copolymer 4	100				
	34	FI(B)	160	-	-	(-12)	-
		Copolymer 4	40				
50	35	FI(B)	320	-	-	(-13)	-
		Copolymer 4	80				

Tabelle (Fortsetzung)

5	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
10	36	FI(B)	240	(-10)	(-15)	-	(-11)
		Copolymer 5	60				
	37	FI(B)	400	(-10)	(-16)	-	(-12)
		Copolymer 5	100				
15	38	FI(B)	160	-	-	(-11)	-
		Copolymer 5	40				
	39	FI(B)	320	-	-	(-13)	-
		Copolymer 5	80				
20	40	Copolymer 21	500	(-16)	-	-	-
		FI(C)	400	(-13)	-	-	-
		Copolymer 4	100				

Vergleichsbeispiele

25	42	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
		Copolymer 17	100				
	43	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
		Copolymer 18	100				
30	44	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
		Copolymer 19	100				
	45	FI(A)	400	(-5)	-	-	-
		Copolymer 20	100				

*) bezogen auf 50 gew.-%ige Lösungen von FI(A), FI(B) und FI(C) sowie der Copolymeren in z.B. Solvesso® 150

Wie die obigen Beispiele zeigen, wirken die herkömmlichen Fließverbesserer FI(A), FI(B) und FI(C) 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 7 bis 40 verdeutlicht.

Wie die Vergleichsbeispiele zeigen, bewirkt weder das Polyacrylat (Beispiel 42) noch der Polyvinylether (Beispiel 45) zusammen mit den herkömmlichen Fließverbesserern eine befriedigende CFPP-Erniedrigung. Auch die in EP-A-360 419 beschriebenen Copolymere mit kurzkettigen Vinylethern (Beispiele 43 und 44) erweisen sich in obigen Ölen als unwirksam, während die erfindungsgemäßen Copolymerisate aus Alkylacrylaten, langkettigen Vinylethern und gegebenenfalls einem weiteren Monomeren in Kombination mit FI(A), FI(B) oder FI(C) bei geringer Dosierung den CFPP deutlich absenken.

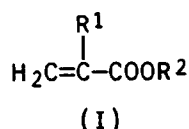
Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, DE, FR, GB, IT, NL, SE

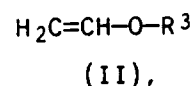
1. Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, enthaltend geringe Mengen

A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und

B) Copolymere, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formeln I als auch II bestehen,



und



5

wobei

R¹ für Wasserstoff oder Methyl, R² für C₈- bis C₁₈-Alkyl und R³ für C₁₈- bis C₂₈-Alkyl steht und das Gewichtsverhältnis A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

10

2. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis der Monomeren gemäß Formel I zu Monomeren gemäß Formel II in den Copolymeren B 10 zu 90 bis 95 zu 5 beträgt.

15

3. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylsubstituenten in den Copolymeren B geradkettig und unverzweigt sind.

4. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren bis zu 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können.

20

5. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als herkömmliche Fließverbesserer Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat verwendet.

25

6. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren zu 0 bis 100 % auf die herkömmlichen Fließverbesserer gepfropft sind.

7. 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.

30

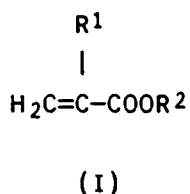
Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung von Erdölmitteldestillaten mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, dadurch gekennzeichnet, daß man den Erdölmitteldestillaten geringe Mengen

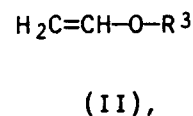
35

A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und

B) Copolymere, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formeln I als auch II bestehen,



und



40

45

zugibt,

wobei R¹ für Wasserstoff oder Methyl, R² für C₈- bis C₁₈-Alkyl und R³ für C₁₈- bis C₂₈-Alkyl steht und das Gewichtsverhältnis A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

50

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymere zugibt, in denen das Mengenverhältnis der Monomeren gemäß Formel I zu Monomeren gemäß Formel II 10 zu 90 bis 95 zu 5 beträgt.

55

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylsubstituenten in den Copolymeren B geradkettig und unverzweigt sind.

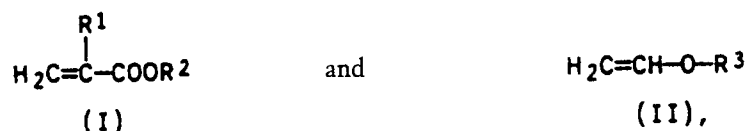
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymeren zugibt, die bis zu 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als herkömmliche Fließverbesserer Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat verwendet.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymeren zugibt, die zu 0 bis 100 % auf die herkömmlichen Fließverbesserer gepropft sind.
7. 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.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, DE, FR, GB, IT, NL, SE

1. A mineral oil middle distillate having improved cold flow properties, containing small amounts of
 - A) conventional ethylene-based flow improvers and
 - B) copolymers which contain at least 70% by weight of one or more monomers of both the formula I and the formula II

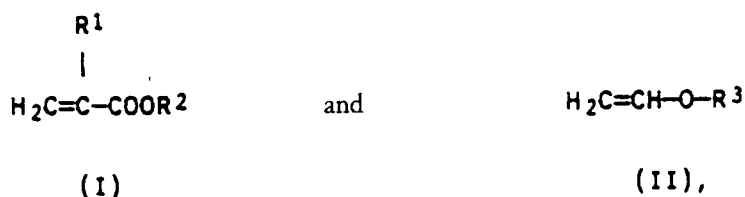


where R¹ is hydrogen or methyl, R² is C₈-C₁₈-alkyl and R³ is C₁₈-C₂₈-alkyl and the weight ratio of A to B is from 40:60 to 95:5.

2. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, wherein the ratio of the monomers of the formula I to monomers of the formula II in the copolymers B is from 10:90 to 95:5.
3. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, wherein the alkyl substituents in the copolymers B are straight-chain and not branched.
4. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, wherein the copolymers may contain up to 30% by weight of other ethylenically unsaturated monomers.
5. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, wherein the conventional flow improvers used are copolymers of ethylene with vinyl acetate, vinyl propionate or ethylhexyl acrylate.
6. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, wherein from 0 to 100% of the copolymers are grafted onto the conventional flow improvers.
7. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, which contains the flow improvers A and the copolymers B together in amounts of from 50 to 5000 ppm.

Claims for the following Contracting State : ES

1. A process for the preparation of a mineral oil middle distillate having improved cold flow properties, wherein small amounts of
 - A) conventional ethylene-based flow improvers and
 - B) copolymers which contain at least 70% by weight of one or more monomers of both the formula I and the formula II



where R¹ is hydrogen or methyl, R² is C₈-C₁₈-alkyl and R³ is C₁₈-C₂₈-alkyl and the weight ratio of A to B is from 40:60 to 95:5, are added to the mineral oil middle distillate.

2. A process as claimed in claim 1, wherein copolymers in which the ratio of the monomers of the formula I to monomers of the formula II is from 10:90 to 95:5 are added.
3. A process as claimed in claim 1, wherein the alkyl substituents in the copolymers B are straight-chain and not branched.
4. A process as claimed in claim 1, wherein copolymers which may contain up to 30% by weight of other ethylenically unsaturated monomers are added.
5. A process as claimed in claim 1, wherein the conventional flow improvers used are copolymers of ethylene with vinyl acetate, vinyl propionate or ethylhexyl acrylate.
6. A process as claimed in claim 1, wherein copolymers are added, of which from 0 to 100% are grafted onto the conventional flow improvers.
7. A process as claimed in claim 1, wherein the flow improvers A and the copolymers B together are added in amounts of from 50 to 5000 ppm to the mineral oil middle distillate.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, DE, FR, GB, IT, NL, SE

1. Distillats moyens du pétrole à propriétés d'écoulement au froid améliorées, qui contiennent de faibles quantités
 - A) d'agents d'amélioration de l'écoulement habituels à base d'éthylène, et
 - B) des copolymères qui se composent pour au moins 70% en poids d'un ou plusieurs monomères aussi bien de la formule I que de la formule II :



dans lesquelles

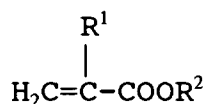
R¹ représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, R² représente un radical alkyle en C₈ à C₁₈ et R³ représente un radical alkyle en C₁₈ à C₂₈ et le rapport pondéral de A à B varie de 40 à 60 à 95 à 5.

2. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport quantitatif des monomères de la formule I aux monomères de la formule II dans les copolymères B varie de 10 à 90 à 95 à 5.
3. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les substituants du type alkyle dans les copolymères B sont linéaires et non ramifiés.

4. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les copolymères peuvent contenir jusqu'à 30% en poids d'autres monomères éthyléniquement insaturés.
5. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce que l'on utilise, à titre d'agents d'amélioration de l'écoulement habituels, des copolymères de l'éthylène avec l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou l'acrylate d'éthylhexyle.
6. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les copolymères sont greffés jusqu'à raison de 0 à 100% sur les agents d'amélioration de l'écoulement habituels.
7. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les distillats moyens du pétrole contiennent les agents d'amélioration de l'écoulement A et les copolymères B ensemble en proportions allant de 50 à 5000 ppm.

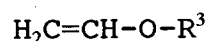
Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de préparation de distillats moyens du pétrole à propriétés d'écoulement au froid améliorées, caractérisé en ce que l'on ajoute aux distillats moyens du pétrole de faibles quantités
 - A) d'agents d'amélioration de l'écoulement habituels à base d'éthylène, et
 - B) de copolymères qui se composent pour au moins 70% en poids d'un ou plusieurs monomères aussi bien de la formule I que de la formule II :



(I)

et



(II)

dans lesquelles

R¹ représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, R² représente un radical alkyle en C₈ à C₁₈ et R³ représente un radical alkyle en C₁₈ à C₂₈ et le rapport pondéral de A à B varie de 40 à 60 à 95 à 5.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute des copolymères dans lesquels le rapport quantitatif des monomères de la formule I aux monomères de la formule II varie de 10 à 90 à 95 à 5.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les substituants du type alkyle dans les copolymères B sont linéaires et non ramifiés.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute des copolymères qui peuvent contenir jusqu'à 30% en poids d'autres monomères éthyléniquement insaturés.
5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre d'agents d'amélioration de l'écoulement habituels, des copolymères de l'éthylène avec l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou l'acrylate d'éthylhexyle.
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute des copolymères qui sont greffés pour jusqu'à 0 à 100% sur les agents d'amélioration de l'écoulement habituels.
7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute les agents d'amélioration de l'écoulement A et les copolymères B ensemble en proportions allant de 50 à 5000 ppm aux distillats moyens du pétrole.