



(11) **EP 0 857 776 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch: **02.05.2007 Patentblatt 2007/18**

(51) Int Cl.: **C10L 1/14 (2006.01)** **C10L 1/18 (2006.01)**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
11.09.2002 Patentblatt 2002/37

(21) Anmeldenummer: **97122900.0**

(22) Anmeldetag: **24.12.1997**

(54) **Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten unter Verwendung von Alkylphenol-Aldehydharzen**

Mineral oil and mineral oil distillate flowability improvement using alkylphenol-aldehyde resins

Amélioration de la fluidité d'huiles minérales et de distillates d'huiles minérales par l'utilisation de résines alkylphénol-aldéhyde

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

(30) Priorität: **07.01.1997 DE 19700159**
08.09.1997 DE 19739272

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.1998 Patentblatt 1998/33

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

(72) Erfinder:

- **Krull, Matthias Dr.**
46147 Oberhausen (DE)
- **Feustel, Michael Dr.**
55278 Königernheim (DE)
- **Reimann, Werner Dr.**
65929 Frankfurt (DE)

• **Tepper, Ulrike**
46147 Oberhausen (DE)

(74) Vertreter: **von Kreisler Selting Werner**
Patentanwälte
P.O. Box 10 22 41
50462 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 311 452	WO-A-92/07042
WO-A-92/07047	WO-A-95/16595
FR-A- 1 217 095	FR-A- 2 531 448
GB-A- 2 305 437	GB-A- 2 308 129
PL-A- 88 271 472	US-A- 2 760 852
US-A- 3 390 088	US-A- 4 564 460

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 857 776 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralödestillaten durch Zusatz von Fließverbesserern auf der Basis von Ethylen-Vinylester-Co- und -Terpolymeren, Alkylphenol-Aldehydharzen sowie gegebenenfalls weiteren Paraffin-Dispergatoren.

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

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

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

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

[0006] Es sind verschiedene Paraffin-Dispergatoren sowohl monomerer als auch polymerer Struktur bekannt.

[0007] Als monomere Paraffin-Dispergatoren sind beispielsweise aus der EP-A-0 413 279 Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen bekannt. In der EP-A-0 061 894 sind ferner öllösliche stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Umsetzungsprodukte des Phthalsäureanhydrids mit Aminen beschrieben, die in Mischung mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren eingesetzt werden. Weiterhin sind aus der EP-A- 0 597 278 Umsetzungsprodukte von Aminoalkylencarbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen bekannt.

[0008] Als polymere Paraffin-Dispergatoren sind beispielsweise die folgenden in der Literatur beschrieben.

[0009] Aus der EP-A-0 688 796 sind Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Olefinen mit mindestens 3 C-Atomen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden bekannt, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten durch polymeranaloge Umsetzung mit Polyetheraminen oder Alkanolaminen in Imid-, Amid- oder Ammonium-Einheiten überführt sind.

[0010] Ferner offenbart die EP-A-0 606 055 Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen, sowie deren Verwendung als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte.

[0011] In EP-A- 0 154177 werden Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen mit primären Monoalkylaminen und aliphatischen Alkoholen beschrieben. Diese Copolymeren sind besonders als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte, beispielsweise Rohöle und Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung, geeignet.

[0012] Aus EP-A- 0 436 151 sind Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen mit Dialkylaminen bekannt.

[0013] EP-A-0 283 293 offenbart Copolymere auf der Basis von aliphatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymer sowohl Ester- als auch Amidgruppen aufweisen muß, von denen jede eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält, sowie Copolymere erhalten durch Umsetzung eines sekundären Amins mit einem Polymer, das Anhydridgruppen enthält, wobei aus den Anhydridgruppen zu gleichen Teilen Amide bzw. Ammoniumsalze entstehen.

[0014] Diese Paraffin-Dispergatoren werden in der Regel zusammen mit anderen Fließverbesserern, insbesondere Ethylen-Vinylester-Copolymeren, eingesetzt.

[0015] Aus der WO 93/14178 ist es ferner bekannt, daß die Kaltfließseigenschaften von Mineralölen und Mineralödestillaten erheblich verbessert werden können, indem man als Fließverbesserer bekannte Polyadditionsprodukte (z.B.

Ethylen/Vinylester-Copolymere) oder Polykondensationsprodukte in Kombination mit sogenannten Emulsionsspalttern einsetzt.

[0016] Diese Emulsionsspalter besitzen die Fähigkeit, eine Öl/Wasser-Emulsion unter Bildung getrennter Öl- und Wasser-Phasen zu brechen. Sie müssen daher sowohl hydrophobe als auch hydrophile Struktureinheiten enthalten, um sich auf der einen Seite ausreichend im Öl der Öl/Wasser-Emulsion zu lösen, um letztere aufzuspalten, und sich auf der anderen Seite nach der Phasentrennung in der wäßrigen Phase anzureichern.

[0017] Als Emulsionsspalter mit fließverbessernder / paraffininhibierender Wirkung sind gemäß WO93/14178 oxalkylierte Alkylphenol-Formaldehydharze geeignet. Hierbei enthält die den hydrophilen Strukturanteil darstellende Oxalkyl-Seitenkette bis zu 50 Oxalkyleinheiten, die jeweils 2 - 6 C-Atome aufweisen.

[0018] EP-A-0 311 452 offenbart Kondensationsprodukte aus mindestens 80 mol-% difunktionellem, alkyliertem Phenol und Aldehyden, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassen, als Fließverbesserer für Mineralöle. Die Verwendung von Kondensationsprodukten monoalkylierter Phenole mit Aldehyden als Fließverbesserer oder Paraffindispersatoren wird nicht offenbart.

[0019] Die oben beschriebene paraffindispersierende Wirkung der bekannten Paraffin-Dispersatoren ist nicht immer ausreichend, so daß sich bei Abkühlung der Öle teilweise große Paraffinkristalle bilden, die auf Grund ihrer höheren Dichte im Laufe der Zeit sedimentieren und somit zur Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern führen. Probleme treten vor allem bei der Additivierung von paraffinreichen engen Destillationsschnitten mit Siedebereichen von 20-90 Vol-% kleiner 110°C, insbesondere kleiner 100°C auf. Auch bei Destillaten mit einer mehr als 20°C, insbesondere mehr als 25°C großen Temperaturdifferenz zwischen Siedende und der Temperatur, bei der 90 Vol-% destilliert sind, läßt sich durch den Zusatz bekannter Additive oftmals keine ausreichende Paraffin-Dispersierung erzielen.

[0020] Es bestand daher die Aufgabe, die Fließfähigkeit, und zwar insbesondere die Paraffindispersierung bei Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten durch den Zusatz geeigneter Additive zu verbessern.

[0021] Weiterhin ist die Löslichkeit von paraffindispersierenden polaren Stickstoffverbindungen in den paraffinischen oder aromatischen Lösemitteln oftmals unbefriedigend. Die Aufgabe bestand somit außerdem darin, einen Lösevermittler zwischen den polaren Stickstoffverbindungen und den paraffinischen oder aromatischen Lösemitteln zu finden.

[0022] Überraschenderweise wurde gefunden, daß Alkylphenol-Aldehydharze, die selbst eine paraffindispersierende Wirkung besitzen, ausgezeichnete Lösevermittler zwischen diesen Substanzen darstellen.

[0023] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, gemäß Patentanspruch 1.

[0024] Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Sie sind vorzugsweise zu höchstens 7 mol-%, insbesondere zu höchstens 3 mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert.

[0025] Die Verwendung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze B in Kombination mit den Ethylen/Vinylester-Co-/Terpolymeren A sowie gegebenenfalls den von B verschiedenen Paraffin-Dispersatoren C wirkt sich positiv auf die Paraffindispersierung aus, d.h. die Anreicherung der bei Abkühlung ausfallenden Paraffinkristalle, z.B. auf dem Tankboden oder dem Kraftstofffilter, wird verzögert bzw. verhindert. Infolge der gleichmäßigen Dispersierung der Paraffinkristalle wird eine homogen trübe Phase erhalten. Es kommt ferner zu einer Verbesserung der Kaltfließigenschaften, insbesondere der Filtrierbarkeit der additvierten paraffinhaltigen Mineralöle und insbesondere Mineralöldestillate unterhalb des Cloud Points.

[0026] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat

A) mit 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10 - 2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylvinylester-Co- oder -Terpolymeren,

B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10 - 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls

C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispersators, versetzt.

[0027] Die Additive A, B und gegebenenfalls C können dabei den paraffinhaltigen Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten getrennt zugesetzt werden.

[0028] Alternativ kann man auch das Additiv A einzeln und die Additive B und C in einer Mischung zugeben. Derartige Mischungen enthalten

B) 10 - 90 Gew.-% mindestens eines der oben genannten Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und

C) 90 - 10 Gew.-% mindestens eines der oben genannten von B verschiedenen Paraffin-Dispersatoren,

wobei die Summe der Additive B und C immer 100 Gew.-% beträgt. Additiv B kann dabei auch lösevermittelnd für Additiv C in organischen Lösemitteln wirken.

[0029] Es ist ferner möglich, daß man das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit einer gemeinsamen Mischung der Additive A, B sowie gegebenenfalls C versetzt. Derartige Mischungen enthalten

- A) 5 - 90, vorzugsweise 10 - 90 Gew.-% mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymers,
- B) 5 - 90, vorzugsweise 10 - 90 Gew.-% mindestens eines der oben genannten Alkylphenol-Aldehyd-Harzes sowie gegebenenfalls
- C) 5 - 90, vorzugsweise 10 - 90 Gew.-% mindestens eines der oben genannten von B verschiedenen Paraffin-Dispergatoren,

wobei die Summe der Additive A, B sowie gegebenenfalls C immer 100 Gew.-% betragen muß.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Additive oder aber die entsprechenden Mischungen vor dem Zusatz zu den Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten in einem organischen Lösungs- oder Dispersionsmittel gelöst bzw. dispergiert. Im Fall der Mischung der Additive A, B und gegebenenfalls C sowie der Mischung der Additive B und C enthält die Lösung bzw. Dispersion 5 - 90, bevorzugt 5 - 75 Gew.-% der jeweiligen Mischung.

[0031] Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind dabei aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie ®Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol, ®ISOPAR- und Shellsol D-Typen.

[0032] Gegebenenfalls können auch polare Lösungsvermittler wie 2-Ethylhexanol, Decanol, iso-Decanol oder iso-Tridecanol zugesetzt werden.

[0033] Gegenstand der Erfindung sind ferner Mineralöle bzw. Mineralöldestillate, gemäß Patentanspruch 13.

[0034] Bevorzugt sind dabei Mineralöle bzw. Mineralöldestillate, die

- A) 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10-2000 ppm mindestens eines Ethylenvinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10-1000 ppm mindestens eines der oben genannten Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls
- C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm mindestens eines der oben genannten von B verschiedenen Paraffin-Dispergatoren enthalten.

[0035] Die Mineralöle bzw. Mineralöldestillate können auch noch weitere übliche Zusatzstoffe wie beispielsweise Entwachsungshilfsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additive, Schlamminhibitoren, Cetanzahlverbesserer, Detergenzadditive, Dehazer, Leitfähigkeitsverbesserer oder Farbstoffe enthalten.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Additivgemisch zur Paraffindispersgierung in paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend mindestens einen Paraffindispersgator und mindestens einen aliphatischen oder aromatischen, flüssigen Kohlenwasserstoff als Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz als Lösevermittler zugesetzt wird.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Paraffindispersgatoren in aliphatischen oder aromatischen flüssigen Kohlenwasserstoffen, indem man dem Gemisch dieser Stoffe ein Alkylphenol-Aldehydharz zusetzt.

[0038] Alkylphenol-Aldehyd-Harze B sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben.

[0039] Die Alkylreste des o- oder p-Alkylphenols besitzen insbesondere 6-12 Kohlenstoffatome; bevorzugt handelt es sich um n-, iso- und tert. Butyl, n- und iso-Pentyl, n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl. Das Alkylphenol-Aldehyd kann auch bis zu 50 mol-% Phenoleinheiten enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden. Der aliphatische Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz B besitzt 1-4 Kohlenstoffatome und ist bevorzugt Formaldehyd. Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt 400 - 10.000, bevorzugt 400 - 5000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, daß die Harze öllöslich sind.

[0040] Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze B erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

[0041] Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind als Additive B im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

[0042] Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein bifunktionelles o- oder p-Alkylphenol mit 4 bis 12 C-Atomen, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und ein aliphatischer Aldehyd mit 1 bis 4 C-Atomen miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

[0043] Geeignete Alkylphenole sind C₄ - C₁₂-Alkylphenole wie beispielsweise o- oder p-Kresol, n-, sek.- und tert. Butylphenol, n- und i-Pentylphenol, n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-

Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol

[0044] Die einzusetzenden Alkylphenole können geringe Mengen, vorzugsweise bis zu etwa 10 mol-%, insbesondere bis zu 7 mol-% und speziell bis zu 3 mol-% Dialkylphenole enthalten.

[0045] Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, bevorzugt ist Formaldehyd.

[0046] Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20-40 Gew.-%igen wäßrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

[0047] Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamidosäuren oder Halogenesigsäuren, und in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höherer Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100 - 160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z.B. Benzinfractionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie ®Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol, ®ISOPAR- und Shellsol D-Typen.

[0048] Als Ethylen/Vinylester-Co- bzw. -Terpolymere A sind alle bekannten Co- bzw. Terpolymere dieses Typs einsetzbar, die bereits für sich alleine genommen die Kaltfließigenschaften von Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten verbessern. Als geeignete Co- bzw. Terpolymere A sind beispielsweise zu nennen:

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

Die aus der DE-OS 34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

Die in der EP-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymere;

Die aus der EP-B-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisat und einem EthylenVinylacetat-Copolymer;

Die in der EP-B-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;

Die in der EP-B-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/iso-Butylvinylether-Terpolymere;

Die in der EP-B-0 491 225 offenbarten Mischpolymerisate des Ethylens mit Alkylcarbonsäurevinylestern;

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

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

Die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂ - C₂₀-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

[0049] Bevorzugt sind solche Ethylen-Vinylester-Co- oder Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 60-90 Gew%.

[0050] Als von B verschiedene Paraffin-Dispergatoren C sind polare, niedermolekulare oder polymere, öllösliche Stickstoff Verbindungen geeignet, die

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

[0051] Als monomere polare stickstoffhaltige Verbindungen gemäß Patentanspruch 1 C können beispielsweise die

folgenden Substanzen eingesetzt werden.

[0052] In der EP-A-0 413 279 werden geeignete Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen beschrieben.

[0053] Auch die in der EP-A-0 061 894 offenbarten öllöslichen Umsetzungsprodukte des Phthalsäureanhydrids mit Aminen können in Mischung mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren verwendet werden.

[0054] Ferner sind die aus der EP-A- 0 597 278 bekannten Umsetzungsprodukte von Aminoalkylencarbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen als monomere stickstoffhaltige Verbindungen gemäß Patentanspruch 1 C geeignet.

[0055] Als polymere polare stickstoffhaltige Verbindungen gemäß Patentanspruch 1 C werden bevorzugt Copolymere oder Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäure eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise:

[0056] Die in der EP-A-0 606 055 beschriebenen Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen;

[0057] Die aus der EP-A-0 154 177 bekannten Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid mit primären Monoalkylaminen und aliphatischen Alkoholen;

[0058] Die in DE-A-196 45 603 beschriebenen statistischen Co- und Terpolymere auf der Basis von Ethylen, α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden sowie gegebenenfalls weiteren α,β -ungesättigten Verbindungen, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten zu einem hohen Anteil als Imideinheiten vorliegen und in geringerem Anteil als Amid/Ammoniumsalzeinheiten;

[0059] Die aus der EP-A-0 688 796 bekannten Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Olefinen mit mindestens 3 C-Atomen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten durch polymeranaloge Umsetzung mit Polyetheraminen oder Alkanolaminen in Imid-, Amid- und Ammonium-Einheiten überführt wurden;

[0060] Die aus der EP-A-0 436 151 bekannten Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen wie Styrol mit Dialkylaminen;

[0061] Die in der EP-A-0 283 293 offenbarten Copolymere auf der Basis von aliphatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymere sowohl Ester- als auch Amidgruppen aufweist, von denen jede eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält.

[0062] Für alle drei Additive A, B und C gilt gleichermaßen: Als Additiv A können auch Mischungen verschiedener Ethylenvinylester-Co- bzw. -Terpolymere eingesetzt werden, welche eine unterschiedliche qualitative und/oder quantitative Zusammensetzung und/oder unterschiedliche (bei 140°C gemessene) Viskositäten aufweisen. Als Additiv B sind ebenfalls Mischungen von Alkylphenol-Aldehyd-Harzen verwendbar, die verschiedene Alkylphenole und/oder Aldehyde als Komponenten enthalten. Genauso können auch Mischungen mehrerer von B verschiedener Paraffin-Dispergatoren C eingesetzt werden. Auf diesem Weg lassen sich die Fließverbesserer ganz individuellen Anforderungen anpassen.

[0063] Mit den Additiven A, B und gegebenenfalls C können im erfindungsgemäßen Verfahren Öle tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs versetzt werden.

[0064] Paraffinhaltige Mineralöle und Mineralöldestillate im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Rohöle, Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung oder andere paraffinhaltige Öle. (vergleiche z.B. Compositions and Properties of Petroleum, F. Enke Publishers, Stuttgart 1981, Seite 1 - 37). Paraffinhaltige Mineralölprodukte, insbesondere Mitteldestillate wie beispielsweise Jet fuel, Diesel, Heizöl EL und schweres Heizöl sind durch einen Siedebereich von 120 - 500°C, bevorzugt 150 - 400°C charakterisiert. Bei den Paraffinen handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkane mit etwa 10 - 50 Kohlenstoffatomen.

Beispiele

Paraffindispersierung in Mitteldestillaten

[0065] Als Additive A, B und C wurden in den Beispielen 1 - 63 folgende Substanzen eingesetzt:

A) Ethylen-Vinylester-Terpolymere (FI)

A1) Ethylen-Vinylacetat-Versäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 110 mPas, 50%ig in Kerosin.

A2) Ethylen-Vinylacetat-Versäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 280 mPas, 50%ig in Kerosin.

A3) Ethylen-Vinylacetat-Versäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31.5 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 170 mPas, 55%ig in Kerosin.

A4) Mischung von 2 Teilen des Terpolymers gemäß Beispiel A1 und 1 Teil des Terpolymers gemäß Beispiel A2

B) Alkylphenol-Aldehyd-Harze (PD)

B1) Nonylphenol-Formaldehyd-Harz

Zur Herstellung dieses Formaldehyd-Harzes wurde p-Nonylphenol in Gegenwart katalytischer Mengen Alkylbenzolsulfonsäure mit einer äquimolaren Menge einer 35 Gew.-%igen Formalinlösung zur Reaktion gebracht, das Reaktionsgemisch durch Auskreisen mit einer Mischung höher siedender aromatischer Kohlenwasserstoffe (Siedebereich 185-215°C) vom Wasser befreit und mit Kaliumhydroxid neutralisiert. Das rotbraune Harz wurde in Solvent Naphtha auf einen Feststoffgehalt von 50% verdünnt. Das gelchromatographisch bestimmte Molekulargewicht (Eichung gegen Polystyrol-Standards) liegt bei 2000 g/mol.

B2) Nonyl-Butylphenol-Formaldehyd-Harz

Analog zu Beispiel B1 wurden äquimolare Mengen Nonylphenol und Butylphenol unter saurer Katalyse mit Formaldehyd kondensiert. Das Molekulargewicht des rotbraunen Harzes liegt bei 1800 g/mol.

B3) (Vergleichsbeispiel)

Mit 5,5 mol Ethylenoxid unter saurer Katalyse umgesetztes Nonylphenol-Formaldehydharz gemäß Beispiel B1, 50%ig in Solvent Naphtha.

B4) Analog Beispiel B1 unter saurer Katalyse aus Dodecylphenol hergestelltes Harz

B5) Mit NaOH neutralisiertes Harz gemäß B4

B6) Analog Beispiel B1 unter saurer Katalyse aus equimolarer Mengen Phenol und Nonylphenol hergestelltes Harz.

B7) In Anlehnung an Beispiel B1 werden equimolare Mengen Nonylphenol und Formalinlösung in Gegenwart katalytischer Mengen KOH zur Reaktion gebracht.

C) Polare stickstoffhaltige Verbindungen (PN)

C1) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus einem C_{14/16}- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfattamin, 50%ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0606055).

C2) Umsetzungsprodukt eines Dodeceny-Spirobisactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgfattamin, 60 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0413279).

[0066] Der Zusatz dieser Additive A, B und C erfolgte zu repräsentativen Winterdieselmotorkraftstoffen aus deutschen Raffinerien, die in Tabelle 1 charakterisiert sind. Die Siedeanalysen wurden gemäß ASTM D-86 durchgeführt.

Tabelle 1:

Charakterisierung der Testöle								
Testöl	1	2	3	4	5	6	7	8
Siedebeginn °C	175	172	174	159	159	176	170	169
20 % Siedepunkt °C	223	217	212	230	222	254	247	201
30 % Siedepunkt °C	236	228	224	239	231	261	257	215
50 % Siedepunkt °C	261	253	252	276	273	282	281	242
90 % Siedepunkt °C	326	322	342	328	329	327	328	330
Siedeende °C	354	348	370	357	359	355	356	361
Cloud Point °C	-8,5	-9,9	-5,6	-6,0	-5,7	-6,7	-6,5	-5,6
CFPP °C	-12	-12	-10	-9	-9	-10	-10	-8

[0067] Das Kaltfließverhalten wurde wie folgt bestimmt:

[0068] Die obengenannten Testöle wurden bei Raumtemperatur mit den in Tabelle 2 angegebenen Mengen der auf 60°C temperierten Additive versetzt, 15 Minuten unter gelegentlichem Schütteln auf 40°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem so additvierten Mitteldestillat wurde gemäß EN 116 der CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point) bestimmt.

[0069] Die Paraffindispersierung in Mitteldestillaten wurde wie folgt im Kurzsedimenttest nachgewiesen:

[0070] 150 ml der wie zuvor beschrieben additvierten Mitteldestillate wurden in 200 ml-Meßzylinder in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase

bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge und eine trübe Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung.
[0071] Zusätzlich wurden die unteren 20 Vol-% isoliert und der Cloud Point gemäß ISO 3015 bestimmt. Eine nur geringe Abweichung des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

5 **[0072]** Für die folgende Versuche wurden repräsentative Winterdieselmkraftstoffe aus deutschen Raffinerien verwendet. Die Mitteldestillate wurden bei Raumtemperatur mit den angegebenen Mengen der auf 60°C temperierten Additive versetzt, 15 Minuten unter gelegentlichen Schütteln auf 40°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem so additvierten Mitteldestillat wurde gemäß EN 116 der CFPP-Wert bestimmt.

10 **[0073]** Die additvierten Mitteldestillate wurden in 200 ml-Meßzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurden visuell Volumen und Aussehen sowohl des Sediments (Paraffinphase) wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge und eine trübe Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung.

[0074] Zusätzlich wurden die unteren 20 Vol-% isoliert und der Cloud Point bestimmt. Eine nur geringe Abweichung des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 1

Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz [ppm]	PN	Konz [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
1	A1	400					-24	51	49	klar	-5,1	3,6
2	A1	400	B1	150			-23	0	100	trüb	-8,3	0,2
3	A1	400	B1	50	C1	100	-29	0	100	trüb	-8,3	0,2
4	A1	400			C1	150	-22	28	72	trüb	-0,5	8,0
5	A1	400	B2	75	C2	75	-25	47	53	klar mit Kristallen	-6,3	2,2
6	A1	400	B2	50	C2	100	-27	0	100	trüb	-8,3	0,2
7	A1	400	B3	150			-24	53	47	klar	-5,0	3,5
8	A1	4001	83	75	C1	75	-27	37	63	klar	-1,9	6,6
1, 4, 7, 8 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 3: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 2

Bsp.	FI	Konz [ppm]	PD	Konz [ppm]	PN	Konz [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
9	A1	400					-22	40	60 -	klar	-6,2	3,7
10	A1	600					-23	40	60	klar	-6,0	3,9
11	A1	400	B1	200			-30	0	100	trüb	-7,3	2,6
12	A1	400	B1	67	C1	133	-32	0	100	trüb	-10,0	-0,1
13	A1	400			C1	150	-27	14	86	trüb	-6,0	3,9
14	A1	400	B1	30	C1	70	-32	0	100	trüb	-10,4	-0,5
15	A1	400	B2	50	C1	100	-32	0	100	trüb	-10,2	-0,3
16	A1	400	B4	67	C1	133	-33	0	100	trüb	-9,8	0,1
17	A1	400	B5	67	C1	133	-31	0	100	trüb	-10,2	-0,3
18	A1	400	B6	67	C1	133	-31	0	100	trüb	-9,7	-9,7
19	A1	400	B7	67	C1	133	-30	0	100	trüb	-9,0	0,9
9, 10, 13 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 4: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 3

Bsp.	FI	Konz [ppm]	PD	Konz [ppm]	PN	Konz [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
20	A2	200					-25	35	65	klar	+4,0	9,6
21	A2	200	B1	150			-23	32	68	trüb	+1,0	6,6
22	A2	200			C1	150	-28	3	97	trüb	+3,0	8,6
23	A2	200	B1	50	C1	100	-29	0	100	trüb	-3,9	1,7
24	A2	200	B1	50	C2	100	-28	0	100	trüb	-3,5	2,1
25	A2	200	B1	50	C1	100	-29	9	91	klar	6,5	12,1

Tabelle 5: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 4

Bsp.	F1	Konz. [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
26	A3	150					-21	25	75	klar	+3,1	9,1
27	A3	300					-24	21	79	klar	+3,4	9,4
28	A3	150	B1	150			-25	11	89	trüb	-2,5	3,5
29	A3	150	B1	100	C1	50	-24	0	100	trüb	-5,7	0,3
30	A3	150	B1	75	C1	75	-25	0	100	trüb	-5,0	1,0
31	A3	150	B1	50	C1	100	-27	0	100	trüb	-5,0	1,0
32	A3	150			C1	150	-25	22	88	trüb	-0,5	5,5
33	A3	150	B2	50	C1	100	-26	0	100	trüb	-5,5	0,5
20, 22, 26, 27, 32 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 6: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 5

Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
34	A3	150					-19	31	75	trüb	+2,6	8,3
35	A3	300					-22	30	79 -	trüb	+2,4	8,1
36	A3	150	B1	150			-21	15	89	trüb	-2,2	3,5
37	A3	150	B1	100	C1	50	-23	0	100	trüb	-4,8	0,9
38	A3	150	B1	75	C1	75	-25	0	100	trüb	-5,2	0,5
39	A3	150	B1	50	C1	100	-26	0	100	trüb	-4,9	0,8
40	A3	150			C1	150	-25	25	88	trüb	-0,5	6,2
41	A3	150	B2	50	C1	100	-25	1	99	trüb	-4,8	0,9

Tabelle 7: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 6

Bsp.	FI	Konz [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
42	A3	200					-18	25	75	klar	+4,5	11,2
43	A3	350					-19	21	79	klar	+3,9	10,6
44	A3	200	B1	150			-19	11	89	trüb	+1,0	7,7
45	A3	200	B1	100	C1	50	-20	0	100	trüb	-5,1	1,6
46	A3	200	B1	75	C1	75	-20	0	100	trüb	-4,8	-1,9
47	A3	200	B1	50	C1	100	-20	0	100	trüb	-5,0	1,7
48	A3	200			C1	150	-21	22	88	klar	+3,2	9,9
49	A3	200	B2	50	C1	100	-20	0	100	trüb	-5,2	1,5
34, 35, 40, 42, 43 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 8: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 7

Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
50	A3	200					-19	11	89	klar	+4,2	10,7
51	A3	350					-20	12	88	klar	+5,1	11,6
52	A3	200	B1	150			-19	35	65	trüb	+0,5	7
53	A3	200	B1	100	C1	50	-20	0	100	trüb	-4,6	1,9
54	A3	200	B1	75	C1	75	-20	0	100	trüb	-5,4	1,1
55	A3	200	B1	50	C1	100	-21	0	100	trüb	-5,0	1,5
56	A3	200			C1	150	-20	18	81	trüb	+3,1	8,6
57	A3	200	B2	50	C1	100	-20	0	100	trüb	-5,7	0,8
48, 50, 51, 56 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 9: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 8

Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sediment Vol.-%	Ölphase Vol.-%	Aussehen	CP _{KS} [°C]	ΔCP [°C]
58	A4	200					-21	15	85	klar	+0,5	6,1
59	A4	200	B1	150			-24	0	100	trüb	-5,6	0
60	A4	200	B1	100	B1	50	-25	0	100	trüb	-5,5	0,1
61	A4	200	B1	75	B1	75	-27	0	100	trüb	-5,3	0,2
62	A4	200	B1	50	B1	100	-25	0	100	trüb	-5,0	0,6
63	A4	200	B1	30	B1	120	-26	0	100	trüb	-5,4	0,2
58 = Vergleichsbeispiel												

Wirksamkeit als Lösungsvermittler

[0075]

A) Amid-ammoniumsalz eines Spirobis lactons gemäß EP 0413279, 50 %ig in Solvent Naphtha.

B) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus C_{14/16}- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, 50 %ig in Solvent Naphtha (gemäß EP 0606055).

C) Nonylphenol-Formaldehydharz gemäß DE 3142955, hergestellt durch sauer katalysierte Kondensation von p-Nonylphenol und Formaldehyd, 50 %ig in Solvent Naphtha.

[0076] Die oben aufgeführten Wirkstoffe werden bei 80 °C unter Rühren homogenisiert. Anschließend wird die Stabilität der Lösungen nach 3-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 60°C optisch beurteilt.

Tabelle 10

Komponenten		RT	60°C
A (100 %; Vergleich)	-	trüb, kristalline Anteile	klar
A (50 %)	C (50 %)	klar	klar
B (100 %; Vergleich)	-	trüb, kristalline Anteile	trüb
B (50 %)	C (50 %)	klar	klar

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

[0077]

Solvent Naphtha ®Shellsol AB ®Solvesso 150 aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C

®Solvesso 200 aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C

®Exxsol Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C

®ISOPAR (Exxon) isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®ISOPAR L: 190 bis 210°C

®Shellsol D hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit

A) mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co-oder-Terpolymeren, und

B) mindestens einem Alkylphenol-Aldehyd-Harz wobei die Alkylreste des Alkylphenols 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzen und den Aldehyd 1-4 Kohlenstoffatome besitzt, wobei das Harz oder die Harze höchstens 10 mol-% von Alkylphenolen enthalten, die mehr als eine Alkylgruppe enthalten, sowie gegebenenfalls

C) mindestens einer von B verschiedenen polaren niedermolekularen oder polymeren, öllösliche Stickstoffverbindung, die

- eine oder mehrere mit mindestens einer C₈- C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgrup-

pen enthält

- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈ - C₂₆ Alkylgruppen ableiten, als Paraffin-Dispergators

5 versetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit

10 A) 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10 - 2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylvinylester-Co- oder -Terpolymeren,
B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10 - 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls
15 C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators, versetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren A einen Ethylgehalt von 60 - 90 Gew.-% aufweisen.

20 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man gleiche oder verschiedene Alkylphenol-Aldehyd-Harze B einsetzt, wobei die Alkylreste des Alkylphenols 6-12 Kohlenstoffatome besitzen und insbesondere n- und iso-Hexyl, n- und, iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl darstellen und der Aldehyd bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, insbesondere Formaldehyd darstellt.

25 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man gleiche oder verschiedene Alkylphenol-Aldehyd-Harze B einsetzt, wobei die Alkylreste n-, iso- und tert.-Butyl, n- und iso-Pentyl darstellen.

30 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Ethylen/Vinylester Co- oder Terpolymeren A und die Alkylphenol-Aldehyd-Harze B sowie gegebenenfalls die von B verschiedenen Paraffin-Dispergatoren C getrennt zu dem Mineralöl bzw. Mineralöldestillat zugibt.

35 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymere A einzeln und die Alkylphenol-Aldehyd-Harze B sowie die von B verschiedenen Paraffin-Dispergatoren C in einer Mischung zugibt, die 10-90 Gew% mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes B und 90-10 Gew% mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators enthält, wobei die Summe der Additive B und C in der Mischung immer 100 Gew% beträgt.

40 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit einer Mischung versetzt aus 5 - 90 Gew.-% mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren A und 5 - 90 Gew.-% mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes B, sowie gegebenenfalls 5 - 90 Gew.-% mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators C, wobei die Summe der Additive A, B und C immer 100 Gew.-% beträgt.

45 9. Verfahren nach Anspruch 6, 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die einzelnen Additive A, B und gegebenenfalls C oder die entsprechenden Mischungen der Additive B und C bzw. A, B und gegebenenfalls C vor der Zugabe zum Mineralöl bzw. Mineralöldestillat in einem organischen Lösungs- oder Dispergiermittel gelöst oder dispergiert werden.

50 10. Verwendung von Alkylphenol-Aldehyd-Harzen B wobei die Alkylreste des Alkylphenols 4 bis 12 Kohlenstoffatomen besitzen und der Aldehyd 1-4 Kohlenstoffatome besitzt in Kombination mit Ethylen/Vinylester-Co- oder Terpolymeren A und gegebenenfalls einer von B verschiedenen polaren niedermolekularen oder polymeren, öllösliche Stickstoffverbindung, die

55 - eine oder mehrere mit mindestens einer C₈ - C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthält
- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈ - C₂₆ Alkylgruppen ableiten, als Paraffindispergatoren C,

als Fließverbesserer, insbesondere Paraffindispersatoren in Mineralölen und Mineralöldestillaten .

11. Mischung aus

- 5 B) 10 - 90 Gew.-% mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzen und die Aldehyd 1-4 Kohlenstoffatome besitzt und
C) 90 - 10 Gew.-% mindestens einer von B verschiedenen polaren, niedermolekularen oder polymeren, öllöslichen Stickstoffverbindung, die
- 10 - eine oder mehrere mit mindestens einer C₈- C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/ oder Imidgruppen enthält
- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈ - C₂₆ Alkylgruppen ableiten, als Paraffin-Dispersator,
- 15 wobei die Summe der Additive B und C immer 100 Gew.-% beträgt, **dadurch gekennzeichnet, daß** man sie in einem organischen Lösungs- oder Dispersierungsmittel löst bzw. dispergiert, wobei diese Lösung bzw. Dispersion anschließend 5 - 90, bevorzugt 5 - 75 Gew.-% der Mischung enthält.

12. Mischung aus

- 20 A) 5 - 90 Gew.-% mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder Terpolymeren und
B) 5 - 90 Gew.-% mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes wobei die Alkylreste des Alkylphenols 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzen und der Aldehyd 1-4 Kohlenstoffatome besitzt sowie gegebenenfalls
C) 5-10 Gew.-% mindestens, einer von B verschiedenen polaren, niedermolekularen oder polymeren, öllöslichen Stickstoffverbindung, die
- 25 - eine oder mehrere mit mindestens einer C₈- C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/ oder Imidgruppen enthält
- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈- C₂₆ Alkylgruppen ableiten, als Paraffin-Dispersator,
- 30 wobei die Summe der Additive A, B und C immer 100 Gew.-% beträgt, **dadurch gekennzeichnet, daß** man sie in einem organischen Lösungs- oder Dispersierungsmittel löst bzw. dispergiert, wobei diese Lösung bzw. Dispersion anschließend 5 - 90, bevorzugt 5 - 75 Gew.-% der Mischung enthält.
- 35

13. Mineralöle bzw. Mineralöldestillate enthaltend

- 40 A) mindestens ein Ethylen-Vinylester-Co- oder Terpolymer und
B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz 4 bis 12 Kohlenstoffatomen besitzen und die Aldehyd 1-4 Kohlenstoffatome besitzt sowie gegebenenfalls
C) mindestens eine von B verschiedene polare, niedermolekulare oder polymere, öllösliche Stickstoffverbindung, die
- 45 - eine oder mehrere mit mindestens einer C₈- C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthält
- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈- C₂₆ Alkylgruppen ableiten, als Paraffin-Dispersator.

14. Mineralöle bzw. Mineralöldestillate nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie

- 50 A) 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10 - 2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren,
B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10 - 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes und gegebenenfalls
55 C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, des von B verschiedenen Paraffin-Dispersators, enthalten.

15. Additivgemisch zur Paraffindispersierung in paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend min-

destens eine polare, niedermolekulare oder polymere öllösliche Stickstoffverbindung, die

- eine oder mehrere mit mindestens einer C₈ - C₂₆-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthält
- und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen trägt, die sich von Aminen mit einer oder zwei C₈-C₂₆ Alkylgruppen ableiten, als Paraffindispersant

und mindestens einen aliphatischen oder aromatischen, flüssigen Kohlenwasserstoff als Lösemittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz als Lösevermittler zugesetzt wird wobei die Alkylreste des Alkylphenols 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzen und der Aldehyd 1-4 Kohlenstoffatome besitzt.

16. Additivgemisch nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich das Alkylphenol-Aldehydharz von ortho- oder para-Alkylphenolen ableitet.
17. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 und/oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Alkylrest des Alkylphenol-Aldehydharzes 6-12 Kohlenstoffatome aufweist.
18. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Alkylrest um n-, iso- oder tert.-Butyl, n- oder iso-Pentyl, n- oder iso-Hexyl, n- oder iso-Octyl, n- oder iso-Nonyl, n- oder iso-Decyl, n- oder iso-Dodecyl handelt.
19. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Aldehyd des Alkylphenol-Aldehydharzes 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist.
20. Additivgemisch nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um Formaldehyd, Acetaldehyd oder Butyraldehyd handelt.
21. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehydharze zwischen 400 und 10000, vorzugsweise zwischen 400 und 5000 g/mol beträgt.
22. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Fließverbesserer enthält, die aus Co- und/oder Terpolymeren von Ethylen und Vinylestern bestehen.

Claims

1. Process for improving the flowability of paraffinic mineral oils and mineral oil distillates, **characterized in that** the paraffinic mineral oil or mineral oil distillate is admixed with
 - A) at least one ethylene-vinyl ester co- or terpolymer, and
 - B) at least one alkylphenol-aldehyde resin wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 4 to 12 carbon atoms and the aldehyde possesses 1 to 4 carbon atoms, wherein the resin or resins contain not more than 10 mol% of alkylphenols which contain more than one alkyl group, and optionally also
 - C) at least one non-B polar, low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which
 - contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain
 - and/or bears one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆ alkyl groups, raffin dispersant.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the paraffinic mineral oil or mineral oil distillate is admixed with
 - A) 10 - 5000 ppm and preferably 10 - 2000 ppm, based on the mineral oil or mineral oil distillate, of at least one ethylene-vinyl ester co- or terpolymer,
 - B) 10 - 2000 ppm and preferably 10 - 1000 ppm, based on the mineral oil or mineral oil distillate, of at least one alkylphenol-aldehyde resin and optionally
 - C) up to 2000 ppm and preferably up to 1000 ppm, based on the mineral oil or mineral oil distillate, of at least one non-B paraffin dispersant.

3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the ethylene-vinyl ester co- or terpolymers A have an ethylene content of 60 - 90% by weight.

5 4. Process according to one or more of Claims 1 - 3, **characterized in that** it utilizes identical or different alkylphenol-aldehyde resins B wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 6 to 12 carbon atoms and in particular constitute n- and iso-hexyl, n- and iso-octyl, n- and iso-nonyl, n- and iso-decyl, n- and iso-dodecyl and the aldehyde preferably constitutes formaldehyde, acetaldehyde and butyraldehyde, especially formaldehyde.

10 5. Process according to one or more of Claims 1 to 3, **characterized in that** it utilizes identical or different alkylphenol-aldehyde resins B wherein the alkyl radicals constitute n-, iso- and tert-butyl, n- and iso-pentyl.

15 6. Process according to one or more of Claims 1 - 5, **characterized in that** the ethylene-vinyl ester co- or terpolymers A and the alkylphenol-aldehyde resins B and also optionally the non-B paraffin dispersants C are added separately to the mineral oil or mineral oil distillate.

20 7. Process according to one or more of Claims 1 - 5, **characterized in that** the ethylene-vinyl ester co- or terpolymers A are added individually and the alkylphenol-aldehyde resins B and also the non-B paraffin dispersants C are added in a mixture which contains 10-90% by weight of at least one alkylphenol-aldehyde resin B and 90-10% by weight of at least one non-B paraffin dispersant, wherein the sum total of the additives B and C in the mixture is always 100% by weight.

25 8. Process according to one or more of Claims 1 - 5, **characterized in that** the mineral oil or mineral oil distillate is admixed with a mixture consisting of 5 - 90% by weight of at least one ethylene-vinyl ester co- or terpolymer A and 5 - 90% by weight of at least an alkylphenol-aldehyde resin B and also optionally 5 - 90% by weight of at least one non-B paraffin dispersant C, wherein the sum total of the additives A, B and C is always 100% by weight.

30 9. Process according to Claim 6, 7 or 8, **characterized in that** the individual additives A, B and optionally C or the corresponding mixtures of the additives B and C or A, B and optionally C are dissolved or dispersed in an organic solution or dispersion medium before being added to the mineral oil or mineral oil distillate.

35 10. Use of alkylphenol-aldehyde resins B wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 4 to 12 carbon atoms and the aldehyde possesses 1 to 4 carbon atoms in combination with ethylene-vinyl ester co- or terpolymers A and optionally a non-B polar, low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which

- contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain
- and/or bears one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆ alkyl groups, as paraffin dispersants C,

as flow improvers, especially paraffin dispersants in mineral oils and mineral oil distillates.

40 11. Mixture consisting of

B) 10-90% by weight of at least one alkylphenol-aldehyde resin wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 4 to 12 carbon atoms and the aldehyde possesses 1 to 4 carbon atoms and

45 C) 90-10% by weight of at least one non-B polar, low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which

- contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain
- and/or bears one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆ alkyl groups, as a paraffin dispersant,

50 wherein the sum total of the additives B and C is always 100% by weight, **characterized in that** it is dissolved or dispersed in an organic solution or dispersion medium, this solution or dispersion subsequently containing 5 - 90% and preferably 5 - 75% by weight of the mixture.

55 12. Mixture consisting of

A) 5 - 90% by weight of at least one ethylene-vinyl ester co- or terpolymer and

B) 5-90% by weight of at least one alkylphenol-aldehyde resin wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 4 to 12 carbon atoms and the aldehyde possesses 1 to 4 carbon atoms, and optionally also
 C) 5-10% by weight of at least one non-B polar, low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which

- contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain
- and/or bears one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆ alkyl groups, as a paraffin dispersant,

wherein the sum total of the additives B and C is always 100% by weight, **characterized in that** it is dissolved or dispersed in an organic solution or dispersion medium, this solution or dispersion subsequently containing 5 - 90% and preferably 5 - 75% by weight of the mixture.

13. Mineral oils or mineral oil distillates containing

- A) at least one ethylene-vinyl ester co- or terpolymer, and
- B) at least one alkylphenol-aldehyde resin wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 4 to 12 carbon atoms and the aldehyde possesses 1 to 4 carbon atoms and also optionally
- C) at least one non-B polar, low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which

- contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain
- and/or bears one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆ alkyl groups, as a paraffin dispersant.

14. Mineral oils or mineral oil distillates according to Claim 13, characterized in that they contain

- A) 10 - 5000 ppm and preferably 10 - 2000 ppm, based on the mineral oil or mineral oil distillate, of at least one ethylene-vinyl ester co- or terpolymer,
- B) 10 - 2000 ppm and preferably 10 - 1000 ppm, based on the mineral oil or mineral oil distillate, of at least one alkylphenol-formaldehyde resin and optionally
- C) up to 2000 ppm and preferably up to 1000 ppm, based on the mineral oil or mineral oil distillate, of the non-B paraffin dispersant.

15. Additive mixtures for paraffin dispersion in paraffinic mineral oils and mineral oil distillates, containing at least one polar, low molecular weight or polymeric, oil-soluble nitrogen compound which

- contains one or more ester, amide and/or imide groups substituted by at least one C₈-C₂₆-alkyl chain
- and/or bears one or more ammonium groups derived from amines having one or two C₈-C₂₆ alkyl groups, as a paraffin dispersant

and at least one aliphatic or aromatic, liquid hydrocarbon as a solvent, **characterized in that** at least one alkylphenol-aldehyde resin wherein the alkyl radicals of the alkylphenol possess 4 to 12 carbon atoms is used as a solubilizer.

16. Additive mixture according to Claim 15, characterized in that the alkylphenol-aldehyde resin derives from ortho- or para-alkylphenols.

17. Additive mixture according to one or more of Claims 15 and/or 16, characterized in that the alkyl radical of the alkylphenol-aldehyde resin has 6-12 carbon atoms.

18. Additive mixture according to one or more of Claims 15 to 17, characterized in that the alkyl radical is n-, iso- or tert-butyl, n- or iso-pentyl, n- or iso-hexyl, n- or iso-octyl, n- or iso-nonyl, n- or iso-decyl, n- or iso-dodecyl.

19. Additive mixture according to one or more of Claims 15 to 18, characterized in that the aldehyde of the alkylphenol-aldehyde resin has 1 to 4 carbon atoms.

20. Additive mixture according to Claim 19, characterized in that the aldehyde is formaldehyde, acetaldehyde or butyraldehyde.

21. Additive mixture according to one or more of Claims 15 to 20, **characterized in that** the molecular weight of the alkylphenol-aldehyde resins is between 400 and 10 000 and preferably between 400 to 5000 g/mol.
22. Additive mixture according to one or more of Claims 15 to 21, **characterized in that** it contains flow improvers which consist of co- and/or terpolymers of ethylene and vinyl esters.

Revendications

1. Procédé pour l'amélioration de la fluidité d'huiles minérales et de distillats d'huiles minérales paraffiniques, **caractérisé en ce qu'on** ajoute à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale paraffinique

A) au moins un co- ou terpolymère d'éthylène/ester de vinyle, et
 B) au moins une résine alkylphénol-aldéhyde, dans laquelle les restes alkyle de l'alkylphénol présentent de 4 à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde présente de 1 à 4 atomes de carbone, la résine ou les résines contiennent tout au plus 10 % en mole d'alkylphénols, qui contiennent plus d'un groupe alkyle, ainsi qu'éventuellement
 C) au moins un composé azoté oléosoluble, polaire, de bas poids moléculaire ou polymère, différent de B, qui

- contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués par au moins une chaîne alkyle en C_8-C_{26} ,
 - et/ou porte un ou plusieurs groupes ammonium, qui dérivent d'amines ayant un ou deux groupes alkyle en C_8-C_{26} , en tant que dispersant de la paraffine.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** ajoute à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale paraffinique

A) 10 à 5000 ppm, de préférence 10 à 2000 ppm, par rapport à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale, d'au moins un co- ou terpolymère d'un ester de vinyle,
 B) 10 à 2000 ppm, de préférence 10 à 1000 ppm, par rapport à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale, d'au moins une résine alkylphénol-aldéhyde, et éventuellement
 C) jusqu'à 2000 ppm, de préférence jusqu'à 1000 ppm, par rapport à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale, d'au moins un dispersant de la paraffine différent de B.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les co- ou terpolymères d'éthylène/ester de vinyle A présentent une teneur en éthylène de 60 à 90 % en masse.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise des résines alkylphénol-aldéhyde B identiques ou différentes, dans lesquelles les restes alkyle de l'alkylphénol présentent 6 à 12 atomes de carbone et représentent en particulier n- et iso-hexyle, n- et iso-octyle, n- et iso-nonyle, n- et iso-décyle, n- et iso-dodécyle et l'aldéhyde représente de préférence le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le butyraldéhyde, en particulier le formaldéhyde.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise des résines alkylphénol-aldéhyde B identiques ou différentes, dans lesquelles les restes alkyle représentent n-, iso- et tert.-butyle, n- et iso-pentyle.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les co- ou terpolymères d'éthylène/ester de vinyle A et les résines alkylphénol-aldéhyde B, ainsi qu'éventuellement les dispersants de la paraffine C différents de B, sont ajoutés séparément à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les co- ou terpolymères d'éthylène/ester de vinyle A sont ajoutés individuellement et les résines alkylphénol-aldéhyde B ainsi qu'éventuellement les dispersants de la paraffine C différents de B dans un mélange, qui contient de 10 à 90 % en masse d'au moins une résine alkylphénol-aldéhyde B et de 90 à 10 % en masse d'au moins un dispersant de la paraffine différent de B, la somme des additifs B et C s'élevant toujours à 100 % en masse dans le mélange.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** ajoute à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale un mélange de 5 à 90 % en masse d'au moins un co- ou terpolymère d'éthylène/ester de

vinyle A et de 5 à 90 % en masse d'au moins une résine alkylphénol-aldéhyde B ainsi qu'éventuellement de 5 à 90 % en masse d'au moins un dispersant de la paraffine C différent de B, la somme des additifs A, B et C s'élevant toujours à 100 % en masse.

5 9. Procédé selon la revendication 6, 7 ou 8, **caractérisé en ce que** les additifs A, B et éventuellement C ou les mélanges correspondants des additifs B et C ou A, B et éventuellement C sont dissous ou dispersés avant l'ajout à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale dans un solvant ou dispersant organique.

10 10. Utilisation de résines alkylphénolaldéhydes B, les restes alkyle de l'alkylphénol présentent de 4 à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde présente de 1 à 4 atomes de carbone en combinaison avec les co- ou terpolymères d'éthylène/ester de vinyle A et éventuellement un composé azoté oléosoluble, polaire, de bas poids moléculaire ou polymère, différent de B, qui

15 - contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués par au moins une chaîne alkyle en C₈-C₂₆,
- et/ou porte un ou plusieurs groupes ammonium, qui dérivent d'amines ayant un ou deux groupes alkyle en C₈-C₂₆, en tant que dispersants de la paraffine C,

en tant qu'agent d'amélioration de l'écoulement, en particulier dispersants de la paraffine dans les huiles minérales et distillats d'huiles minérales.

20

11. Mélange de

25 B) 10 à 90 % en masse d'au moins une résine alkylphénol-aldéhyde, les restes alkyle de l'alkylphénol ayant de 4 à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde de 1 à 4 atomes de carbone, et
C) 90 à 10 % en masse d'au moins un composé azoté oléosoluble, polaire, de bas poids moléculaire ou polymère, différent de B, qui

30 - contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués par une chaîne alkyle en C₈-C₂₆,
- et/ou porte un ou plusieurs groupes d'ammonium, qui dérivent d'amines ayant un ou deux groupes en C₈-C₂₆, en tant que dispersant de la paraffine,

la somme des additifs B et C s'élevant toujours à 100 % en masse, **caractérisé en ce qu'ils** sont dissous ou dispersés dans un solvant ou dispersant organique, cette solution ou dispersion contenant ensuite de 5 à 90, de préférence de 5 à 75 %, en masse du mélange.

35

12. Mélange de

40 A) 5 à 90 % en masse d'au moins un co- ou terpolymère d'éthylène/ester de vinyle et
B) 5 à 90 % en masse d'au moins une résine alkylphénol-aldéhyde, les restes alkyle de l'alkylphénol ayant de 4 à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ainsi qu'éventuellement
C) 5 à 10 % en masse d'au moins un composé azoté oléosoluble, polaire, de bas poids moléculaire ou polymère, différent de B, qui

45 - contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués par une chaîne alkyle en C₈-C₂₆,
- et/ou porte un ou plusieurs groupes d'ammonium, qui dérivent d'amines ayant un ou deux groupes en C₈-C₂₆, en tant que dispersant de la paraffine, la somme des additifs B et C s'élevant toujours à 100 % en masse, **caractérisé en ce qu'ils** sont dissous ou dispersés dans un solvant ou dispersant organique, cette solution ou dispersion contenant ensuite de 5 à 90, de préférence de 5 à 75, % en masse du mélange.

50 13. Huiles minérales ou distillats d'huiles minérales contenant

55 A) au moins un co- ou terpolymère d'éthylène/ester de vinyle et
B) au moins une résine alkylphénol-aldéhyde, les restes alkyle de l'alkylphénol ayant de 4 à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde de 1 à 4 atomes de carbone, ainsi qu'éventuellement
C) au moins un composé azoté oléosoluble, polaire, de bas poids moléculaire ou polymère, différent de B, qui

- contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués par une chaîne alkyle en C₈-C₂₆,
- et/ou porte un ou plusieurs groupes d'ammonium, qui dérivent d'amines ayant un ou deux groupes en

C₈-C₂₆, en tant que dispersant de la paraffine.

14. Huiles minérales ou distillats d'huiles minérales selon la revendication 13, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent

- A) 10 à 5000 ppm, de préférence 10 à 2000 ppm, par rapport à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale d'au moins un co- ou terpolymère d'éthylène/ester de vinyle,
- B) 10 à 2000 ppm, de préférence 10 à 1000 ppm, par rapport à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale d'au moins une résine alkylphénolformaldéhyde et éventuellement,
- C) jusqu'à 2000 ppm, de préférence jusqu'à 1000 ppm, par rapport à l'huile minérale ou au distillat d'huile minérale du dispersant de la paraffine différent de B.

15. Mélange d'additifs pour la dispersion de la paraffine dans des huiles minérales et distillats d'huiles minérales contenant au moins composé azoté oléosoluble, polaire, de bas poids moléculaire ou polymère, différent de B, qui

- contient un ou plusieurs groupes ester, amide et/ou imide substitués par une chaîne alkyle en C₈-C₂₆,
- et/ou porte un ou plusieurs groupes d'ammonium, qui dérivent d'amines ayant un ou deux groupes en C₈-C₂₆, en tant que dispersant de la paraffine,

et au moins un hydrocarbure aliphatique ou aromatique liquide en tant que solvant, **caractérisé en ce qu'on** ajoute au moins une résine alkylphénol-aldéhyde en tant que solubilisant, les restes alkyle de l'alkylphénol ayant de 4 à 12 atomes de carbone.

16. Mélange d'additifs selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la résine alkylphénol-aldéhyde dérive d'ortho- ou de paraalkylphénols.

17. Mélange d'additifs selon la revendication 15 et/ou 16, **caractérisé en ce que** le reste alkyle de la résine alkylphénol-aldéhyde présente de 6 à 12 atomes de carbone.

18. Mélange d'additifs selon une ou plusieurs des revendications 15 à 17, **caractérisé en ce qu'il** s'agit pour le reste alkyle de n-, iso- ou tert-butyle, n- ou iso-pentyle, n- ou iso-hexyle, n-ou iso-octyle, n- ou iso-nonyle, n- ou iso-décyle, n-ou iso-dodécyle.

19. Mélange d'additifs selon une ou plusieurs des revendications 15 à 18, **caractérisé en ce que** l'aldéhyde de la résine alkylphénol-aldéhyde présente de 1 à 4 atomes de carbone.

20. Mélange d'additifs selon la revendication 19, **caractérisé en ce qu'il** s'agit de formaldéhyde, d'acétaldéhyde ou de butyraldéhyde.

21. Mélange d'additifs selon une ou plusieurs des revendications 15 à 20, **caractérisé en ce que** la masse moléculaire de la résine alkylphénol-aldéhyde est comprise entre 400 et 10000, de préférence entre 400 à 5000 g/mole.

22. Mélange d'additifs selon une ou plusieurs des revendications 15 à 21, **caractérisé en ce qu'il** contient des agents d'amélioration de la fluidité, qui sont constitués par des co- ou terpolymères d'éthylène et d'esters vinyliques.