

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 890 633 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
13.01.1999 Patentblatt 1999/02

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C10L 1/22, C10L 1/18

(21) Anmeldenummer: 98111799.7

(22) Anmeldetag: 26.06.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:  
• Krull, Matthias, Dr.  
46147 Oberhausen (DE)  
• Reimann, Werner, Dr.  
65929 Frankfurt (DE)  
• Kupetz, Markus  
46539 Dinslaken (DE)  
• Nagel, Waltraud  
46147 Oberhausen (DE)  
• Wildfang, Raimund  
46147 Oberhausen (DE)

(30) Priorität: 08.07.1997 DE 19729055

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Brennstofföle auf Basis von Mitteldestillaten und Copolymeren aus Ethylen und ungesättigten Carbonsäureestern**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend

A) ein Mineralöl mit einem Cloud Point von weniger als -8°C, einem Siedebereich (90-20 %) von weniger als 120°C und einer Differenz zwischen CFPP und PP von weniger als 10°C, und

B) ein oder mehrere Copolymere, enthaltend bivalente Struktureinheiten der Formel

B1)

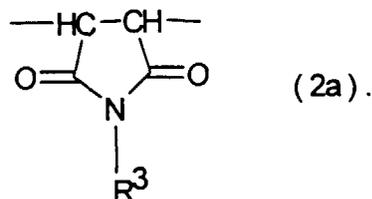


und eine oder mehrere der bivalenten Struktureinheiten B2)

B2)



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>2</sup> COOR<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup> oder OCOR<sup>3</sup> bedeuten, wobei R<sup>3</sup> für einen Alkylrest mit mindestens 4 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen steht, oder Komponente B2) eine von der Maleinsäure abgeleitete bivalente Struktureinheit der Formel (2a) ist



EP 0 890 633 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Brennstofföle, die Mitteldestillate und Copolymere aus Ethylen und Estern ungesättigter Carbonsäuren enthalten, und die ein verbessertes Kaltfließverhalten zeigen.

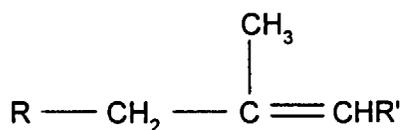
5 Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl, enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften dieser Öle bzw. Destillate, wodurch beispielsweise bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Bei Mineralölen kann dieses Kristallisationsphänomen beim Transport durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann die Ausfällung von Paraffinen Schwierigkeiten verursachen. So kann es im Winter unter Umständen erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfung der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und gegebenenfalls eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannten Fließverbesserer oder Paraffin-Inhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Ein Teil der Wirkung der Additive wird auch durch eine Dispergierung der Paraffinkristalle erklärt. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20° tiefer liegen als bei nichtadditivierten Ölen.

Das Fließ- und Kälteverhalten von Mineralölen und Mineralöldestillaten wird durch Angabe des Pour-Points (bestimmt nach ISO 3016) und des Cold-Filter-Plugging-Points (CFPP; bestimmt nach EN 116) beschrieben. Beide Kenngrößen werden in °C gemessen.

30 Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols. So setzt man nach der DE-A-11 47 799 Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoffen mit einem Siedepunkt zwischen etwa 120 und 400°C öllösliche Mischpolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1.000 und 3.000 zu. Bevorzugt werden Mischpolymerisate, die etwa 60 bis 99 Gew.-% Ethylen und etwa 1 bis 40 Gew.-% Vinylacetat enthalten. Sie sind besonders wirksam, wenn sie durch radikalische Polymerisation in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 70 bis 130°C und Drücken von 35 bis 2.100 atü hergestellt wurden (DE-A-19 14 756).

Andere als Fließverbesserer eingesetzte Polymerisate enthalten neben Ethylen und Vinylacetat z.B. Hexen-1 (vgl. EP-A-0 184 083), Diisobutylen (vgl. EP-A-0 203 554) oder ein Isoolefin der Formel



45

wobei R und R' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste bedeuten (EP-A-0 099 646). Auch Mischpolymerisate aus Ethylen, Alkencarbonsäureester und/oder Vinylester und Vinylketon werden als Stockpunkterniedriger und zur Verbesserung des Fließverhaltens von Rohölen und Mitteldestillaten der Rohöle verwendet (EP-A-0 111 888).

50 Daneben werden auch Copolymere auf der Basis von α,β-ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid als Fließverbesserer verwendet. DE-196 45 603 beschreibt Copolymere aus 60 bis 99 mol-% von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten und 1 bis 40 mol-% aus Struktureinheiten, die sich von der Maleinsäure, ihrem Anhydrid oder dessen Imiden ableiten.

55 DE-1 162 630 offenbart Copolymerisate aus Ethylen und Vinylestern von geradkettigen Fettsäuren mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen als stockpunkterniedrigendes Additiv für Destillatbrennstoffe mittlerer Siedelage wie Heizöl oder Dieselöl.

EP-A-0 217 602 offenbart Ethylen-Copolymere mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylresten tragenden Vinylestern als Fließverbesserer.

serer für Mineralöldestillate mit Siedebereichen (90 - 20) % von unter 100°C.

EP-A-0 493 769 offenbart Terpolymere, die aus Ethylen, Vinylacetat und Neononan- bzw. Neodecansäurevinylester hergestellt werden, sowie ihre Verwendung als Additive für Mineralöldestillate.

5 EP-A-0 746 598 offenbart Copolymerisate von Ethylen und Di-Alkylfumaraten in Mischung mit Mineralölen, die einen Cloud Point von unterhalb -10°C aufweisen.

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

10 Im Zuge des gestiegenen Umweltbewußtseins werden neuerdings Kraftstoffe hergestellt, die bei ihrer Verbrennung geringere Umweltbelastungen verursachen. Entsprechende Dieselmotorkraftstoffe zeichnen sich durch einen sehr geringen Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und insbesondere weniger als 100 ppm, einen niedrigen Aromatengehalt und eine niedrige Dichte von weniger als 0,86, insbesondere weniger als 0,84 g/ml aus. Sie lassen sich mit herkömmlichen  
15 Fließverbesserern nicht oder nur ungenügend additivieren. Probleme bereiten dabei vor allem die für den Einsatz unter arktischen Bedingungen hergestellten Winterqualitäten von Dieselmotorkraftstoffen mit ihren extremen Kälteeigenschaften, wie z.B. einem Cloud Point kleiner -8°C und insbesondere kleiner -15°C, sehr engen Destillationsschnitten mit Siedebereichen von 20 bis 90 Vol.-% kleiner 120°C, insbesondere kleiner 100°C und teilweise auch kleiner 80°C, und einem Destillationsvolumen von 95 Vol.-% bei Temperaturen unter 360°C, insbesondere unter 350°C und speziell unter 330°C.  
20 Die Kälteeigenschaften solcher Destillate können derzeit nur über die Zugabe von leichter siedenden, paraffinarmen Komponenten, wie z.B. Kerosin, zufriedenstellend verbessert werden.

Problematisch für das Ansprechverhalten von Fließverbesserern an diesen Ölen ist die durch enge Destillationsschnitte und niedrige Siedebereiche verursachte Zusammensetzung: Diese Öle haben eine Paraffinverteilung mit Maximum bei etwa C<sub>12</sub> bis C<sub>14</sub> und enthalten nur unwesentliche Mengen der aus herkömmlichen Qualitäten  
25 auskristallisierenden n-Paraffine mit Kohlenwasserstoffketten länger als C<sub>18</sub>. Die Cloud-Points und CFPP-Werte liegen speziell bei den Winterqualitäten so niedrig, daß herkömmliche Fließverbesserer nicht ansprechen und die Kälteeigenschaften durch Verdünnen mit Kerosin eingestellt werden müssen.

Es bestand daher die Aufgabe, neue Brennstofföle mit einer gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Fließfähigkeit in der Kälte zu entwickeln.

30 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Hauptkettenpolymere aus Ethylen, die Seitenketten mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen tragen, geeignet sind, den CFPP auch in den oben beschriebenen Mitteldestillaten abzusenken. Ethylen/Vinylacetat-Copolymere mit entsprechenden Comonomergehalten sind dagegen in Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich.

Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend

35 A) ein Mineralöl mit einem Cloud Point von weniger als -8°C, einem Siedebereich (90-20 %) von weniger als 120°C und einer Differenz zwischen CFPP und PP von weniger als 10°C, und

B) ein oder mehrere Copolymere, enthaltend bivalente Struktureinheiten der Formel

40 B1)

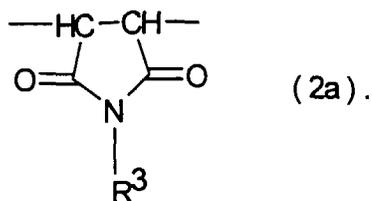


45 und eine oder mehrere der bivalenten Struktureinheiten B2)  
B2)



50 worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>2</sup> COOR<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup> oder OCOR<sup>3</sup> bedeuten, wobei R<sup>3</sup> für einen Alkylrest mit mindestens 4 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen steht, oder daß Komponente B2) eine von der Maleinsäure abgeleitete bivalente Struktureinheit der Formel (2a) ist

55



5

10

Der Schwefelgehalt der unter A) genannten Mineralöle beträgt vorzugsweise weniger als 500, insbesondere weniger als 300 ppm, speziell weniger als 100 ppm. Ihr Cloud Point liegt vorzugsweise unter  $-15^{\circ}\text{C}$ . Die Siedebereiche (90-20 %) der Destillationsschnitte betragen vorzugsweise weniger als  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere weniger als  $80^{\circ}\text{C}$ . Bevorzugt ist die Verwendung von Mineralölen mit einem 95 %-Destillationspunkt von unter  $360^{\circ}\text{C}$ , insbesondere unter  $350^{\circ}\text{C}$ , speziell unter  $330^{\circ}\text{C}$ .

15

Vorzugsweise bedeutet  $\text{R}^1$  Wasserstoff.  $\text{R}^3$  steht vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{24}$ -Alkylrest, besonders bevorzugt für einen linearen oder verzweigten  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylrest. In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeutet R einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Neoalkylrest mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Die Neoalkylsäuren, von denen sich die oben genannten Neoalkylreste ableiten lassen, werden durch die Formel (3) beschrieben:

20

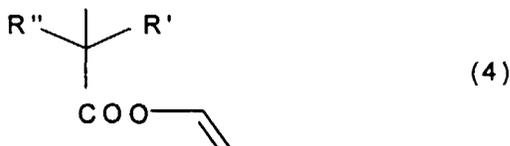
25



30

$\text{R}'$  und  $\text{R}''$  sind lineare Alkylreste mit zusammen vorzugsweise 5 bis 9, insbesondere 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatomen. Der zur Copolymerisation verwendete Vinylester hat demzufolge die Formel (4):

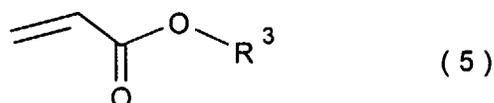
35



40

Weitere geeignete Comonomere sind solche, die sich von der Acrylsäure ableiten lassen:

45



50

Bevorzugte Reste  $\text{R}^3$  sind beispielsweise Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, neo-Pentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Behenyl.

Die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen enthalten vorzugsweise Copolymere, in denen die Comonomere B1) mit 85 bis 97 mol-% und die Comonomere B2) mit 3 bis 15 mol-% enthalten sind. Besonders bevorzugt sind 4 bis 10 mol-% B2) und 90 bis 96 mol-% B1).

55

Die unter B) genannten Copolymere sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt ist dabei die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von vorzugsweise 50 bis 400,

insbesondere 100 bis 300 MPa und Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 300, insbesondere 100 bis 250°C. Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxidcarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt.

Vorzugsweise haben die unter B) genannten Copolymere Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas. Die gewünschte Schmelzviskosität dieser Copolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Monomeregemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoff, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, angewandt.

Die unter B) genannten Copolymere können bis zu 4 Gew.-% Vinylacetat oder bis zu 5 Gew.-% weiterer Comonomere enthalten. Solche Comonomere können beispielsweise Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester oder höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen sein. Bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen.

Um die unter B) genannten Copolymerisate zu erhalten verwendet man Monomeregemische, die außer Ethylen und gegebenenfalls einem Moderator 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-% Comonomer enthalten. Mit der von der Zusammensetzung des Copolymerisats abweichenden Zusammensetzung des Monomeregemisches trägt man der unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomeren Rechnung. Die Polymerisate fallen als farblose Schmelzen an, die bei Raumtemperatur zu wachsartigen Feststoffen erstarren.

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

Die unter B) genannten Copolymerisate werden den unter A) genannten Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Diese Lösungen oder Dispersionen enthalten vorzugsweise 1 bis 90, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% der Copolymerisate. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, <sup>®</sup>Shellsol AB, <sup>®</sup>Solvesso 150, <sup>®</sup>Solvesso 200, <sup>®</sup>Exxsol, <sup>®</sup>ISOPAR- und <sup>®</sup>Shellsol D-Typen. Die erfindungsgemäßen Brennstofföle enthalten vorzugsweise 0,001 bis 2, insbesondere 0,005 bis 0,5 Gew.-% Copolymerisat, bezogen auf das Destillat.

Die erfindungsgemäßen Brennstofföle können weitere öllösliche Co-Additive enthalten, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren), sowie Kammpolymere.

Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminalsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US-4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279) und nach EP-A-0 606 055, Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkenylether niederer ungesättigter Alkohole.

Kammpolymere sind Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers - Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP-A- 0 153 176), Copolymere aus

## EP 0 890 633 A1

einem C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefin und einem N-C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Die neuen Brennstofföle können andere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Entwachsungshilfsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additive oder Schlamminhibitoren.

### Beispiele

Es wurden folgende Additive A1 bis A5 hergestellt:

- A1: Mit Cocosfettalkylamin imidiertes Ethylen-MSA-Copolymer mit 30 Gew.-% (8 mol-%) MSA.
- A2: Ethylen-VeoVa-Copolymer mit 7 mol-% VeoVa 10 und einer V<sub>140</sub> von 200 mPas.
- A3: Ethylen-VeoVa-Copolymer mit 14 mol-% VeoVa 10 und einer V<sub>140</sub> von 270 mPas.
- A4: Ethylen-VeoVa-Copolymer mit 7 mol-% VeoVa 11 und einer V<sub>140</sub> von 84 mPas.
- A5: Copolymerisat aus Ethylen und 8 mol-% Stearylacrylat mit einer V<sub>140</sub> = 65 mPas.

MSA = Maleinsäureanhydrid  
 VeoVa 10/11 = Neodecan-/Neoundecansäurevinylester  
 V<sub>140</sub> = gemäß ISO 3219 mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140°C bestimmte Schmelzviskosität des Copolymerisats

### Wirksamkeit der Additive

Tabelle 3 gibt die Wirksamkeit der Additive als Fließverbesserer für Mineralöldestillate an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) in verschiedenen Destillaten skandinavischer Raffinerien wieder. Die Additive werden als 50 %ige Lösungen in Solvent Naphtha eingesetzt. Als Vergleich werden die Wirksamkeit eines handelsüblichen Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVA-Copolymer) mit 13,3 mol-% Vinylacetat und einer Schmelzviskosität V<sub>140</sub> von 125 mPas (V1) und eines handelsüblichen Ethylen-Vinylacetat-Neodecansäurevinylester-Terpolymers mit 16 mol-% Vinylacetat, 1,2 mol-% Neodecansäurevinylester und einer Schmelzviskosität V<sub>140</sub> von 140 mPas (V2) wiedergegeben.

Tabelle 2

Charakterisierung der Testöle:					
	Testöl 1	Testöl 3	Testöl 4	Testöl 5	Testöl 6
Siedebeginn	195°C	127°C	190°C	192°C	183°C
20 %	226°C	193°C	219°C	218°C	226°C
90 %	280°C	318°C	291°C	288°C	330°C
95 %	300°C	330°C	311°C	306°C	347°C
Cloud Point	-30°C	-23°C	-24°C	-27°C	-9°C
CFPP	-31°C	-23°C	-29°C	-34°C	-12°C
Pour Point	-30°C	-42°C	-27°C	-27°C	-21°C
CFPP-PP	-1°C	19°C	-2°C	-7°C	9°C
Dichte (15°)	0,821	0,822	0,817	0,819	0,835

Der CFPP wird nach EN116 bestimmt, der PP nach ISO 3016 mit einem automatischen Gerät (Herzog MC 852).

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 3: CFPP-Wirksamkeit

	Testöl 1			Testöl 3			Testöl 4			Testöl 5			Testöl 6		
	100 ppm	200 ppm	400 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm	100 ppm	250 ppm	500 ppm	50 ppm	100 ppm	250 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
A1	-38	-40	<-40	<-40	<-40	<-40	-36	-36	-40	-39	-39	<-40			
A2	-38	-39	-40	-28	<-40	<-40	-36	-38	-39				-18	-20	-23
A3	-33	-35	-38	<-40	<-40	<-40							-16	-17	-19
A4	-36	-38	-39												
A5	-39	<-40	<-40												
V1	-37	-35	-35	-26	-38	<-40	-35	-34	-34	-39	-36	-35	-17	-20	-22
V2	-33	-35	-35	-26	-35	-39	-35	-34	-33				-11	-15	-22

## Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

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

## Patentansprüche

20

## 1. Brennstofföle, enthaltend

A) ein Mineralöl mit einem Cloud Point von weniger als -8°C, einem Siedebereich (90-20 %) von weniger als 120°C und einer Differenz zwischen CFPP und PP von weniger als 10°C, und

25

B) ein oder mehrere Copolymere, enthaltend bivalente Struktureinheiten der Formel

B1)

30



und eine oder mehrere der bivalenten Struktureinheiten B2)

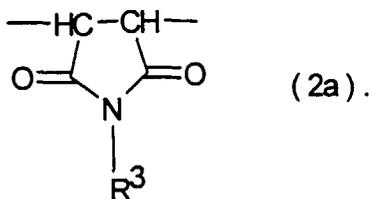
B2)

35



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>2</sup> COOR<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup> oder OCOR<sup>3</sup> bedeuten, wobei R<sup>3</sup> für einen Alkylrest mit mindestens 4 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen steht, oder daß Komponente B2) eine von der Maleinsäure abgeleitete bivalente Struktureinheit der Formel (2a) ist

40



45

50

2. Brennstofföle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> Wasserstoff bedeutet.

55

3. Brennstofföle nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Brennstofföle nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder einen Neoalkylrest

mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 5
5. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die unter B) genannten Copolymere Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas aufweisen.
- 10
6. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unter B) genannten Copolymere bis zu 3 mol-% Vinylacetat oder bis zu 5 mol-% weiterer Comonomere enthalten.
7. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die unter B) genannten Copolymere Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester oder höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen, enthalten.
- 15
8. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die unter A) genannten Mineralöle Schwefelgehalte unter 500, bevorzugt unter 300 ppm, insbesondere unter 100 ppm aufweisen.
- 20
9. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Mineralöle Cloud Points unterhalb -15°C aufweisen.
10. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Mineralöle, Siedebereiche (90-20 %) von weniger als 100°C, insbesondere weniger als 80°C aufweisen.
- 25
11. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Mineralöle einen 95 %-Destillationspunkt von weniger als 360°C aufweisen.
- 30
12. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie 85 bis 97 mol-% Comonomere B1) und 3 bis 15 mol-% Comonomere B2), vorzugsweise 4 bis 10 mol-% Comonomere B2) enthalten.

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 1799

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	WO 98 20056 A (CLARIANT) 14. Mai 1998 * Seite 4, Absatz 2; Ansprüche 1-23 * * Seite 25 * ---	1-12	C10L1/22 C10L1/18
E	DE 197 00 159 A (CLARIANT) 9. Juli 1998  * Seite 4, Zeile 56 - Seite 5, Zeile 68; Ansprüche 1-3; Tabelle 1 * ---	1-7,11, 12	
D,X	WO 95 23200 A (EXXON) 31. August 1995 * Seite 11, Zeile 22 - Seite 12, Zeile 10; Tabelle 2 * * Seite 20 - Seite 21 * ---	1-4,8-12	
X	FR 2 114 718 A (ESSO) 30. Juni 1972 * Seite 11, Zeile 31 - Seite 12, Zeile 20; Ansprüche 1,2 * ---	1-4,9-12	
X	WO 94 00537 A (EXXON) 6. Januar 1994  * Seite 17; Ansprüche 1-15 * ---	1-4,6,7, 10-12	
X	EP 0 741 181 A (EXXON) 6. November 1996  * Seite 8; Ansprüche 1-13 * ---	1-4,6,7, 10-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C10L
X	EP 0 360 419 A (EXXON) 28. März 1990  * Seite 10, Zeile 34; Ansprüche 10-14,17,18 * * Seite 11, Zeile 51 - Zeile 53 * ---	1-4,10, 11	
X	US 3 792 983 A (TUNKEL ET AL.) 19. Februar 1974 * Spalte 2; Ansprüche 1-3 * * Spalte 5, Zeile 11 * ---	1-4,6,7, 11,12	
	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. Oktober 1998	De La Morinerie, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes	
		Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 1799

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 96 17905 A (EXXON) 13. Juni 1996 * das ganze Dokument * ---	1-12	
A	GB 1 165 084 A (ESSO) 24. September 1969 * das ganze Dokument * ---	3-5	
D,A	EP 0 493 769 A (HOECHST) 8. Juli 1992 * das ganze Dokument * ---	5,6	
A	EP 0 463 518 A (HOECHST) 2. Januar 1992 * das ganze Dokument * ---	5,6	
A	EP 0 301 837 A (SUMITOMO) 1. Februar 1989 * Seite 13 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. Oktober 1998	De La Morinerie, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)