



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 605 031 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.12.2005 Patentblatt 2005/50

(51) Int Cl.7: **C10L 1/14**

(21) Anmeldenummer: **05011442.0**

(22) Anmeldetag: **27.05.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR LV MK YU

(72) Erfinder:

• **Siggelkow, Bettina, Dr.**
46145 Oberhausen (DE)

• **Hess, Martina**
45479 Mühlheim (DE)

(30) Priorität: **11.06.2004 DE 102004028495**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus**

Clariant Service GmbH

Patente, Marken, Lizenzen

Am Unisys-Park 1

65843 Sulzbach/Ts. (DE)

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**

65926 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Kaltfließverbessererzusammensetzung in naphthalinarmen Solvent Naphtha**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammen-
setzung, enthaltend

monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstof-
fen.

A) Solvent Naphtha mit einem Naphthalingehalt
von weniger als 1 Gew.-%,

B) einen Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer und

C) ein lösevermittelndes Additiv, ausgewählt aus
aliphatischen oder alicyclischen C₁- bis C₂₂-Alko-
holen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und

EP 1 605 031 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche einen Kaltfließverbesserer für Mineralöle oder Mineralöldestillate gelöst in naphthalinarmem Solvent Naphtha (SN), und einen Lösevermittler enthalten.

[0002] SN ist ein Produkt, welches bei der Raffinierung von Erdöl anfällt. Es handelt sich im allgemeinen um eine Fraktion mit folgenden typischen Eigenschaften:

Dichte bei 15°C (nach ASTM D1298)	0,86 - 0,905 g/ml
Siedeanfang (nach ASTM D1078)	150°C
Siedende (nach ASTM D1078)	305°C
Farbe nach Saybolt (nach ASTM D156)	+25 bis +30
Doctor Test (nach ASTM D235)	negativ
Pensky Closed Flash Test (nach ASTM D93)	40°C - 100°C
Aromatengehalt (HPLC)	> 90 Gew.-%

[0003] SN hatte bislang einen hohen Naphthalingehalt, der bei 10 und mehr Gewichtsprozenten liegen konnte. Da Naphthalin im Verdacht steht, krebserregend zu sein, werden die Zusammensetzungen, die mehr als 1 Gew.-% Naphthalin enthalten, im Hinblick auf ihre möglichen krebserregende Eigenschaft kennzeichnungspflichtig. Dies hat zur Konsequenz, dass SN mit niedrigem Naphthalin hergestellt werden wird.

[0004] SN ist ein übliches Lösungsmittel für Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer. So offenbart beispielsweise EP-A-0 733 694 Mitteldestillat-Kaltfließverbessererzusammensetzungen, die neben Alkoholen und dem Kaltfließverbesserer auch SN enthalten.

[0005] Die Beschränkung des Naphthalingehalts von SN hat aber zur Folge, dass sich die Lösemitteleigenschaften von SN verändern. So wurde gefunden, dass die Lösemitteleigenschaften des SN mit weniger als 1 Gew.-% Naphthalin für Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer deutlich schlechter sind als diejenigen von SN, welches nicht naphthalinarm ist.

[0006] Da SN ein häufig verwendetes Lösemittel für Kaltfließverbesserer ist, bestand die zu lösende Aufgabe darin, einen Lösevermittler zu finden, der die verschlechterte Lösemitteleigenschaften des naphthalinarmen SN für Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer so weit verbessert, dass entsprechende Lösungen handhabbar bleiben. Eine weitere Aufgabe war es, mit dem Lösevermittler den Pour Point dieser Lösungen abzusenken.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Zusatz von Alkoholen und/oder bestimmten cyclischen Kohlenwasserstoffen die Lösemitteleigenschaften von naphthalinarmem SN für Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer verbessert, und zu einer Pour Point-Absenkung führt.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung, enthaltend

- A) Solvent Naphtha mit einem Naphthalingehalt von weniger als 1 Gew.-%,
- B) einen Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer und
- C) ein lösevermittelndes Additiv, ausgewählt aus aliphatischen oder alicyclischen C₁- bis C₂₂-Alkoholen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von aliphatischen oder alicyclischen C₁- bis C₂₂-Alkoholen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen oder monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösevermittler und Pour Point Depressant in Lösungen von Solvent Naphtha mit weniger als 1 Gew.-% Naphthalingehalt und Mitteldestillat-Kaltfließverbesserern.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Mitteldestillat-Kaltfließverbesserern in Solvent Naphtha mit weniger als 1 Gew.-% Naphthalingehalt, indem man dem Gemisch dieser beiden Bestandteile ein lösevermittelndes Additiv ausgewählt aus aliphatischen oder alicyclischen C₁- bis C₂₂-Alkoholen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, zusetzt.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Lösungen von Mitteldestillat-Kaltfließverbesserern in Solvent Naphtha mit weniger als 1 Gew.-% Naphthalingehalt, enthaltend aliphatische oder alicyclische C₁- bis C₂₂-Alkohole, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, als Kälteadditive in Mitteldestillaten, Biobrennstoffölen oder deren Mischungen.

[0012] Bei Bestandteil C) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung handelt es sich vorzugsweise um einwertige Alkohole. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Kohlenwasserstoffreste der Alkohole 1 bis 12, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Die Kohlenwasserstoffreste sind aliphatisch oder alicyclisch. Beispiele geeigneter Alkohole sind Methanol, Ethanol, 2-Ethylhexanol und Cyclohexanol.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei Bestandteil C) um cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe. Dies sind mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffe, die nicht aromatisch sind. Die cycloaliphatischen

tischen Verbindungen können gesättigt oder ungesättigt sein. Sie umfassen vorzugsweise 4 bis 18, insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Sie können Substituenten wie beispielsweise Amino-, Carboxy-, Keto- oder Aldehyd-Gruppen tragen. Beispielhaft können hier Cyclohexan, Norbornan, Norbornen und deren Derivate genannt werden.

[0014] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei Bestandteil C) um monocyclische aromatische Verbindungen. Diese können Substituenten wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Carboxy-, Keto- oder Aldehyd-Gruppen tragen. Beispielhaft zu nennen sind die isomeren Nonylphenole, Hydroxybenzole und Salicylaldehyd.

[0015] Als Bestandteil B) kommen die üblichen Kaltfließverbesserer für Mitteldestillate in Frage.

[0016] Beispiele solcher Kaltfließverbesserer sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispersgierung bewirken (Paraffindispersgatoren), Alkylphenol-Aldehydharze, polymere Kaltfließverbesserer sowie öllösliche Amphiphile.

[0017] So sind als Kaltfließverbesserer solche Polymere geeignet, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man als Bestandteil B) Ethylen/Vinylacetat/Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymere, Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymere und/oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymere ein. Die Terpolymerisate der 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 8 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 40 Gew.-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und/oder 1 bis 40 Gew.-% Vinylester von C₆ bis C₁₂-Carbonsäuren, insbesondere Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester oder 2-Ethylhexansäurevinylester, noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen wie z.B. Isobutylen, Diisobutylen, Propylen, Methylpenten oder Norbornen.

[0018] Bei den Paraffindispersgatoren handelt es sich vorzugsweise um niedermolekulare oder polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze, Imide und/oder Amide. Besonders bevorzugte Paraffindispersgatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersgatoren, 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 Paraffindispersgatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären und/oder sekundären 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 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

[0019] Als Bestandteil B) sind ferner Ester geeignet. Diese Ester leiten sich von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen ab, insbesondere von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten wie z.B. Polyglycerin. Die Polyole sind im allgemeinen mit 1 bis 100 mol Alkylenoxid, bevorzugt 3 bis 70, insbesondere 5 bis 50 mol Alkylenoxid pro mol Polyol umgesetzt. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Alkoxylierung erfolgt nach bekannten Verfahren.

[0020] Die für die Veresterung der alkoxylierten Polyole geeigneten Fettsäuren haben vorzugsweise 8 bis 50, insbesondere 12 bis 30, speziell 16 bis 26 C-Atome. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitolein-, Myristolein-, Ricinolsäure, sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen. Bevorzugte Fettsäuremischungen enthalten mehr als 50 % Fettsäuren mit mindestens 20 C-Atomen. Bevorzugt enthalten weniger als 50 % der zur Veresterung verwendeten Fettsäuren Doppelbindungen, insbesondere weniger als 10 %; speziell sind sie weitestgehend gesättigt. Unter weitestgehend gesättigt soll hier eine Iodzahl der verwendeten Fettsäure von bis zu 5 g I pro 100 g Fettsäure verstanden werden. Die Veresterung kann auch ausgehend von reaktiven Derivaten der Fettsäuren wie Estern mit niederen Alkoholen (z.B. Methyl- oder Ethylester) oder Anhydriden erfolgen.

[0021] Zur Veresterung der alkoxylierten Polyole können auch Gemische obiger Fettsäuren mit fettlöslichen, mehrwertigen Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete mehrwertige Carbonsäuren sind Dimerfettsäuren, Alkenylbernsteinsäuren und aromatische Polycarbonsäuren sowie deren Derivate wie Anhydride und C₁- bis C₅-Ester. Bevorzugt sind Alkenylbernsteinsäuren und deren Derivate mit Alkylresten mit 8 bis 200, insbesondere 10 bis 50 C-Atomen. Beispiele sind Dodecenyl-, Octadecenyl- und Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt werden die mehrwertigen Carbonsäuren dabei zu untergeordneten Anteilen von bis zu 30 Mol-%, bevorzugt 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 2 bis 10 Mol-% eingesetzt.

[0022] Ester und Fettsäure werden für die Veresterung bezogen auf den Gehalt an Hydroxylgruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits im Verhältnis 1,5:1 bis 1:1,5 eingesetzt, bevorzugt 1,1:1 bis 1:1,1, insbesondere equimolar. Die paraffindispersgierende Wirkung ist besonders ausgeprägt, wenn mit einem Säureüberschuss von bis zu 20 Mol-%, speziell bis zu 10 Mol-%, insbesondere bis zu 5 Mol-% gearbeitet wird.

[0023] Die Veresterung wird nach üblichen Verfahren durchgeführt. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung von Polyolalkoxyolat mit Fettsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. para-Toluolsulfonsäure, C₂- bis C₅₀-Alkylbenzolsulfonsäuren, Methansulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern. Die Abtrennung des Reaktionswassers kann destillativ durch Direktkondensation oder bevorzugt mittels azeotroper Destillation in Anwesenheit or-

ganischer Lösemittel, insbesondere aromatischer Lösemittel wie Toluol, Xylol oder auch höher siedender Gemische wie Shellsol A, Shellsol B, Shellsol AB oder Solvent Naphtha bzw. naphthalinarmen (< 1 Gew.-%) Varianten des Solvent Naphtha erfolgen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt vollständig, d.h. für die Veresterung werden 1,0 bis 1,5 mol Fettsäure pro mol Hydroxylgruppen eingesetzt. Die Säurezahl der Ester liegt im allgemeinen unter 15 mg KOH/g, bevorzugt unter 10 mg KOH/g speziell unter 5 mg KOH/g.

[0024] Weitere bevorzugte Paraffindispersatoren die als Bestandteil B) geeignet sind, werden durch Reaktion von Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten, mit einem Amin hergestellt. Bei diesem Amin handelt es sich um eine Verbindung der Formel $NR^6R^7R^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(A-O)_x-E$ oder $-(CH_2)_n-NYZ$ bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C_1 - C_{30} -Alkyl oder $-(A-O)_x$ bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:

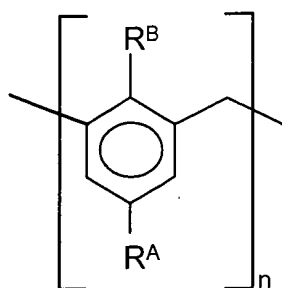


[0025] Auch Alkylphenol-Aldehydharze sind als Bestandteil B) geeignet. Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben. Die Alkyl- oder Alkenylreste des Alkylphenols besitzen 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 Kohlenstoffatome. Sie können linear oder bevorzugt verzweigt sein, wobei die Verzweigung sekundäre wie auch tertiäre Strukturelemente enthalten kann. Bevorzugt handelt es sich um n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl sowie Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl und Polyisobutenyl bis C_{24} . Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 20 Mol-% Phenoleinheiten und/oder Alkylphenole mit kurzen Alkylketten wie z.B. Butylphenol enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden.

[0026] Der Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz besitzt 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome und kann weitere funktionelle Gruppen tragen. Bevorzugt ist er ein aliphatischer Aldehyd, besonders bevorzugt ist er Formaldehyd.

[0027] Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt vorzugsweise 350 - 10.000, insbesondere 400 - 5000 g/mol. Bevorzugt entspricht dies einem Kondensationsgrad n von 3 bis 40, insbesondere von 4 bis 20. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^A für C_6 - C_{24} -Alkyl oder -Alkenyl, R^B für OH oder $O-(A-O)_x-H$ mit A = C_2 - C_4 -Alkylen und x = 1 bis 50, und n für eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 steht.

[0029] Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

[0030] Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

[0031] Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein Alkylphenol mit 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und mindestens ein Aldehyd miteinander umgesetzt,

wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

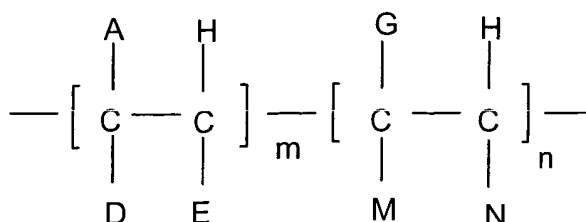
[0032] Geeignete Alkylphenole sind insbesondere n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol, Tetradecylphenol, Hexadecylphenol, Octadecylphenol, Eicosylphenol, Tripropenylphenol, Tetrapropenylphenol und Poly(isobutenyl)phenol bis C₂₄.

[0033] Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Die Alkylphenole können einen oder mehrere Alkylreste tragen. Vorzugsweise sind sie zu höchstens 5 Mol-%, insbesondere zu höchstens 20 Mol-% und speziell höchstens 40 Mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert. Bevorzugt tragen höchstens 40 Mol-%, insbesondere höchstens 20 Mol-% der eingesetzten Alkylphenole in ortho-Position einen Alkylrest. Speziell sind die Alkylphenole in ortho-Position zur Hydroxylgruppe nicht mit tertiären Alkylgruppen substituiert.

[0034] Der Aldehyd kann ein Mono- oder Dialdehyd sein und weitere funktionelle Gruppen wie -COOH tragen. Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Glutardialdehyd und Glyoxalsäure, bevorzugt ist Formaldehyd. 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.

[0035] Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung Kammpolymere als Bestandteil B) verwendet. Hierunter versteht man 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 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆-C₂₄- α -Olefin und einem N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0036] Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
 D H, CH₃, A oder R;
 E H oder A;
 G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
 M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
 N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
 R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
 m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
 n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

[0037] Bestandteil A ist naphthalinarmes SN. Vorzugsweise enthält es weniger als 1, insbesondere höchstens 0,1 Gew.-% Naphthalin. Der Aromatengehalt des SN liegt vorzugsweise bei mehr als 90 Gew.-%, insbesondere bei mehr als 95 Gew.-%. Sein Siedebereich liegt vorzugsweise zwischen 160 und 230°C.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung 1 - 80 Gew.-% des Bestandteils B), 0,1 bis 5 Gew.-% des Bestandteils C) und den Bestandteil A) ad 100 Gew.-%.

[0038] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung aus den Bestandteilen A), B), und C), und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen, die Mitteldestillaten üblicherweise zugesetzt werden, insgesamt weniger als 1, insbesondere

höchstens 0,1 Gew.-% Naphthalin.

[0039] Neben den Mitteldestillat-Kaltfließverbesserern können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Bestandteile enthalten, die Mitteldestillaten üblicherweise zugesetzt werden. Solche Bestandteile sind beispielsweise Entwachsungshilfsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additive, Schlamminhibitoren, Dehazer und Zusätze zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

[0040] Es wurden verschiedene, in Tabelle 1 angegebene Kaltfließverbesserer in naphthalinarmem und nicht naphthalinarmem SN gelöst und der Pour Point (PP) der Lösung bestimmt.

Tabelle 1:

Charakterisierung der Kaltfließverbesserer			
Bezeichnung	Art	Viskosität V(140) [mPas]	Verzweigungsgrad CH ₃ / 100 CH ₂
A1	MSA-co-C ₁₄ - α -Olefin (1:1) amidiert mit C ₁₂ -Amin	5	--
A2	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1:0,5:0,5) mit C ₁₆ -Amin umgesetzt	30	--
A3	MSA-co-C ₁₆ - α -Olefin (1:1)	15	--
A4	MSA-co-C _{12/14} - α -Olefin (1:0,5:0,5), verestert mit C ₁₈ - α -Amin	20	--
A5	13,6 Mol-% Vinylacetat	130	3,7
A6	13,7 Mol-% Vinylacetat 1,4 Mol-% Neodecansäurevinylester	105	5,3
A7	30 Mol-% Neodecansäurevinylester	250	2,5
A8	20 Mol-% Vinylacetat, 4 Mol-% Olefin	350	8,5
A9	30,5 Mol-% Vinylacetat, 7 Mol-% Neodecansäurevinylester	170	4,3
A10	21,3 Mol-% Vinylacetat, 9,2 Mol-% Neodecansäurevinylester	105	--
A11	19,5 Mol-% Vinylacetat, 13 Mol-% Neodecansäurevinylester + A1	90	--

Tabelle 2:

Charakterisierung der SN-Qualitäten				
	Naphthalingehalt	Siedebereich [°C]	Flammpunkt	Aromatengehalt
SN200 (Vergleich)	6 - 8 %	180 - 215	61 °C	90 %
A 150	< 1 %	180 - 202	> 62°C	97 %
K 150 ND	< 1 %	180-210	63°C	99 %
A 100	< 0,1 %	164 - 185	40°C	99 %

[0041] Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der PP-Bestimmung, die mit den in Tabelle 1 angegebenen Mitteldestillat-Kaltfließverbesserern in den in Tabelle 2 angegebenen SN-Qualitäten erhalten wurden.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 3:

Pour Points (PP) ohne Zusatz von Bestandteil C)								
Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer	PP in SN200 [°C]	Optische Beurteilung	PP in A150 ND [°C]	Optische Beurteilung	PP in K150 ND [°C]	Optische Beurteilung	PP in A100 [°C]	Optische Beurteilung
A1	9	Klare Flüssigkeit	27	Nicht fließfähig	18	Nicht fließfähig	12	Klare Flüssigkeit
A2	15	Klare Flüssigkeit	24	Nicht fließfähig	24	Nicht fließfähig	15	Klare Flüssigkeit
A3	12	Klare Flüssigkeit	21	Nicht fließfähig	27	Nicht fließfähig	9	Klare Flüssigkeit
A4	12	Klare Flüssigkeit	24	Nicht fließfähig	21	Nicht fließfähig	12	Klare Flüssigkeit
A5	3	Klare Flüssigkeit	9	Klare Flüssigkeit	9	Klare Flüssigkeit	12	Klare Flüssigkeit
A6	3	Klare Flüssigkeit	12	Klare Flüssigkeit	9	Klare Flüssigkeit	9	Klare Flüssigkeit
A7	42	Homogen trübe	48	Nicht fließfähig	45	Nicht fließfähig	48	Nicht fließfähig
A8	27	Homogen trübe	36	Nicht fließfähig	39	Nicht fließfähig	33	Nicht fließfähig
A9	9	Klare Flüssigkeit	18	Nicht fließfähig	24	Nicht fließfähig	21	Nicht fließfähig
A10	0	Klare Flüssigkeit	15	Nicht fließfähig	15	Nicht fließfähig	12	Nicht fließfähig
A11	15	Klare Flüssigkeit	24	Nicht fließfähig	27	Nicht fließfähig	21	Nicht fließfähig

[0042] In Tabelle 4 werden die mit verschiedenen Bestandteilen C) in Solvent Naphtha A150 ND erhaltenen Pour Point-Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 4:

Pour Point-Wirksamkeit verschiedener Bestandteile C) Bestandteil A war stets SN A150 ND					
Mitteldestillat-	Pour Point in °C mit folgenden Bestandteilen C				
Kaltfließverbesserer	ohne	Methanol	Cyclohexanol	Nonylphenol	Salicylaldehyd
A1	27	9	12	9	15
A2	24	12	15	12	6
A3	21	9	9	12	12
A4	24	9	15	6	15
A5	9	3	6	3	6
A6	12	6	3	3	6
A7	48	39	42	36	42
A8	36	27	27	24	27
A9	18	9	6	6	9
A10	15	3	0	-3	3
A11	24	15	12	12	15

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend

A) Solvent Naphtha mit einem Naphthalin Gehalt von weniger als 1 Gew.-%,

B) einen Mitteldestillat-Kaltfließverbesserer und

C) ein lösevermittelndes Additiv, ausgewählt aus aliphatischen oder alicyclischen C₁- bis C₂₂-Alkoholen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Bestandteil C) ein einwertiger Alkohol ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin Bestandteil C) Methanol, Ethanol, 2-Ethylhexanol und/oder Cyclohexanol ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Bestandteil C) ein mono- oder polycyclischer Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin Bestandteil C) Cyclohexan, Norbornan oder Norbornen ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Bestandteil C) eines der isomeren Nonylphenole, Hydroxybenzole und/oder Salicylaldehyd ist.

7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin Bestandteil B) ein Polymer mit 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen ist.

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin Bestandteil B) ein Ethylen/Vinylacetat/Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymer, Ethylen/Vinylacetat/Neononensäurevinylester-Terpolymer und/oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymer ist.

9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin Bestandteil B) ein Copolymer ist, das neben Ethylen und 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und/oder 1 bis 40 Gew.-% Vinylester von C₆ bis C₁₂-Carbonsäuren noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen enthält.

10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin Bestandteil B ein Aminsatz, Imid oder Amid aus sekundären Fettaminen mit 8 bis 36 C-Atomen ist.

EP 1 605 031 A2

11. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin Bestandteil A) Solvent Naphtha mit höchstens 0,1 Gew.-% Naphthalingehalt ist.

5 12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin Bestandteil A) Solvent Naphtha mit mehr als 90 Gew.-% Aromatengehalt ist.

10 13. Verwendung von Lösungen von Mitteldestillat-Kaltfließverbesserern in Solvent Naphtha mit weniger als 1 Gew.-% Naphthalingehalt, enthaltend aliphatische oder alicyclische C₁- bis C₂₂-Alkohole, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, als Kälteadditive in Mitteldestillaten, Biobrennstoffen oder deren Mischungen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55