



(11) **EP 1 685 216 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.01.2013 Patentblatt 2013/05

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/19** ^(2006.01)
C10L 1/195 ^(2006.01) **C10L 1/197** ^(2006.01)
C10L 1/236 ^(2006.01) **C10L 10/08** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04790006.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2004/002314

(22) Anmeldetag: **15.10.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/040315 (06.05.2005 Gazette 2005/18)

(54) **Rezeptur aus Mineralöl und einer Additivmischung**

Composition of mineral oil and an additive mixture

Formulation comprenant de l'huile minérale et un mélange d'additifs

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **22.10.2003 DE 10349865**
22.10.2003 DE 10349864

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.2006 Patentblatt 2006/31

(73) Patentinhaber: **Innospec Leuna GmbH**
06237 Leuna (DE)

(72) Erfinder:
• **TÄUBERT, Hiltrud**
06667 Leissling (DE)
• **HAUBOLD, Wolfgang**
06217 Merseburg (DE)
• **MEYER, Torsten**
09113 Chemnitz (DE)
• **BRAUER, Erhard**
06258 Schkopau (DE)

• **VON DER WENSE, Dietrich**
07751 Golmsdorf (DE)

(74) Vertreter: **Wablat, Wolfgang**
Patentanwalt
Dr. Dr. W. Wablat
Potsdamer Chaussee 48
14129 Berlin (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 154 177 EP-A- 0 251 002
EP-A- 0 384 367 EP-A- 0 486 836
EP-A- 1 088 880 WO-A-96/18708
DD-A- 295 507 DD-B- 293 125
US-A- 3 287 273 US-A- 4 726 811
US-A- 4 985 048

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 008, Nr. 150**
(C-233), 12. Juli 1984 (1984-07-12) & JP 59 053593
A (NIPPON GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28. März
1984 (1984-03-28)

EP 1 685 216 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung.

[0002] Rezepturen aus Mineralölen als Hauptkomponente und geringen Anteilen von Additivmischungen aus üblichen nichtmodifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Kohlenwasserstoffpolymeren, veresterten Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymeren, polaren Stickstoffverbindungen wie Aminsäuren von mehrwertigen Carbonsäuren und veresterten Polyoxyalkylenen sind bekannt (WO 94/10 267 A1, WO 95/33 012 A1, EP 0 921 183 A1, WO 93/14 178 A1, EP 0 889 323 A1).

[0003] Von Nachteil sind das unzureichende Fließverhalten und die Lagerbeständigkeit dieser Rezepturen bei niedrigen Temperaturen und die begrenzte Schmierfähigkeit der Rezepturen, wenn die Mineralölkomponente einen Schwefelgehalt unter 0,005 Masse% besitzt.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist eine Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung, die ein verbessertes Fließverhalten und eine verbesserte Lagerbeständigkeit bei niedrigen Temperaturen und eine verbesserte Schmierfähigkeit besitzt. Durch das verbesserte Fließverhalten soll eine Energieeinsparung bei den Pumpenaggregaten erreicht werden, durch die der Transport dieser Rezepturen erfolgt. Die Entwicklung der Additivmischungen soll unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes von Mineralölen mit sehr niedrigem Schwefelgehalt erfolgen, um Treibstoffe verbesserter Umweltverträglichkeit hinsichtlich der Schadstoffemission von Fahrzeugen zu erzielen.

[0005] Die Aufgabe der Erfindung wurde durch eine Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung gelöst, wobei die Additivmischung die Additivkomponenten

a) durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%, wobei die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere

a1) Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd und/oder

a2) mit Vinylacetat gepropfte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse% sind, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepropften Vinylacetat-Seitenketten 10 bis 20 Masse% beträgt und

b) Ester aus C₂-C₆-Polyalkoholen und C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren, und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus C₄-C₂₀-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C₂-C₃₆- α -Olefinen enthält,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt.

[0006] Beispiele für die Vinylesterkomponenten, die in den modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymeren enthalten sein können, sind Vinylacetat, Vinylpropionat, 2-Ethylhexylvinylester, Vinyllaurat, 2-Hydroxyethylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.

[0007] Die Ethylen-Vinylester-Copolymere können als weitere ungesättigte Esterkomponenten 1 bis 30 Masse%, bezogen auf den Vinylester, (Meth)acrylsäureester wie Acrylsäuremethylester, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Dodecylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat und/oder Vinylether wie Octylvinylether oder Hexandiolmonovinylether enthalten.

[0008] Die Modifizierung der Ethylen-Vinylester-Copolymere durch polare Gruppen besteht in der Umsetzung der Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Aldehyden zu Halbacetalen oder in der Aufpfropfung polarer, ethylenisch ungesättigter Monomere auf das Copolymer. Die in der Additivmischung enthaltenen durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere sind zum einen Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd.

[0009] Beispiele für Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd sind Halbacetale von Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymeren, die nach DD 295 507 A7 in heterogener Phase mit Butyraldehyd umgesetzt worden sind.

[0010] Die Pffropfmodifizierung der Ethylen-VinylacetatCopolymere kann durch Umsetzung mit den ungesättigten Monomeren im Extruder (DD 282 462 B5) oder im Rührreaktor (DD 293 125 B5) in Gegenwart von thermisch zerfallenden Radikalbildnern durchgeführt werden. Möglich ist ebenfalls, die Modifizierung bei der Herstellung des Copolymers nach dem Hochdruckverfahren durch Eindosierung der Monomeren in die Polymerschmelze im Niederdruckabscheider oder in den Austragsextruder vorzunehmen.

[0011] Die mit Vinylacetat gepfropfte Ethylen-VinylacetatCopolymere weisen Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse% auf, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepfropften Vinylacetat-Seitenketten 10 bis 20 Masse% beträgt.

[0012] Die modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere können bis 35 Masse% Poly-C₆-C₃₆-alkyl-(meth)acrylate und/oder nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere enthalten.

[0013] Beispiele für Polyalkohole, die als Alkoholkomponente in den Estern aus C₂-C₆-Polyalkoholen und C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren b) der Additivmischung enthalten sind, sind Ethylenglycol, Polyalkylenglycole, Glycerin, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)propan, Pentaerythrit und Sorbit.

[0014] Beispiele für C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren, die als Carbonsäurekomponente in den Estern der C₂-C₆-Polyalkohole mit C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren b) der Additivmischung enthalten sind, sind Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Eleostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure, oder Dimer-säuren auf Basis Ölsäure oder Linolensäure.

[0015] Bevorzugt werden als Ester der C₂-C₆-Polyalkohole mit C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren b) ebenfalls Mischester von Polyalkoholen, bei denen die Polyalkohole durch Mischungen von C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren verestert sind. Spezielle Beispiele für die Ester aus C₂-C₆-Polyalkoholen mit C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren sind der Monoester von Ethylenglycol mit Dilinolensäure, einer C₃₆-Dimersäure, der Diester von Propylenglycol mit Ölsäure und der Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure.

[0016] Besonders bevorzugt als Ester aus C₂-C₆-Polalkoholen und C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren b) sind Ester von ungesättigten C₁₆-C₂₄-Monocarbonsäuren mit C₃-C₄-Polyalkoholen, wobei der Anteil von C₂₂-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C₁₆-C₂₄ Monocarbonsäuren, 45 bis 52 Masse% beträgt.

[0017] Beispiele für ungesättigte C₁₆-C₂₄-Monocarbonsäuren, die in den bevorzugten Estern von ungesättigten C₁₆-C₂₄-Monocarbonsäuren mit C₃-C₄-Polyalkoholen als Additivkomponente b) enthalten sein können, sind Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

[0018] Beispiele für ethylenisch ungesättigte C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydride, die als Monomerkomponente in den Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C₂-C₃₆- α -Olefinen, die in der Additivmischung der Mineralölrezepturen als Additivkomponente c) partiell und/oder vollständig imidisiert vorliegen, sind Allylsuccinsäureanhydrid, Bicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Bicyclooctendicarbonsäureanhydrid, Carbomethoxymaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Dodecencylbernsteinsäureanhydrid, Glutaconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylbicycloheptendicarbonsäureanhydrid und/oder Methylcyclohexendicarbonsäureanhydrid, bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid und/oder Itakonsäureanhydrid.

[0019] Beispiele für geeignete Vinylaromaten als Comonomere, die als Monomerkomponenten in den partiell und/oder vollständig imidisierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden c) der Additivmischungen enthalten sein können, sind Styrol, α -Methylstyrol und Vinylpyridin.

[0020] Beispiele für geeignete C₂-C₃₆- α -Olefine als Comonomere, die als Monomerkomponenten in den partiell und/oder vollständig imidisierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden c) der Additivmischungen enthalten sein können, sind ethylenisch ungesättigten Monomere vom Typ C₂-C₂₀-Olefine, C₄-C₂₁-Acrylsäureester, C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, C₅-C₁₄-Vinyl-silane, C₆-C₁₅-Acrylsilane, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin, Vinylpyrrolidon, Amino-C₁-C₈-alkyl-(meth)acrylate, C₃-C₂₀-Vinylester, C₃-C₂₀-Vinylether und/oder Hydroxy-C₁-C₈-alkyl-(meth)acrylate.

[0021] Bevorzugte Comonomere als Monomerkomponenten in den partiell und/oder vollständig imidisierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden c) der Additivmischungen sind Isobutylen, Diisobutylen, Vinylacetat, Styrol und α -Methylstyrol.

[0022] Die partiell imidisierten Copolymere aus C₄-C₂₀-ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C₂-C₃₆- α -Olefinen als Additivkomponente c) haben bevorzugt ein Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmittel von 5000 bis 500000, bei denen die partielle Imidisierung mit Ammoniak, C₁-C₂₄-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)-oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 erfolgt ist, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₂₄-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

[0023] Insbesondere geeignet als partiell imidisierte Copolymere aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden c) sind mit C₁₂-C₂₄-Monoalkyl-aminen wie Oleylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin oder

Eicosylamin, monosubstituierten Diaminen vom Typ N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyl-1,3-diaminopropan oder N-Octadecylpropylentriamin oder Aminoalkoholen wie Aminodecan-10-ol oder Aminohexadecan-16-ol imidisierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

[0024] Die partiell imidisierten Copolymere aus ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C₂-C₃₆- α -Olefinen als Additivkomponente c) sind besonders bevorzugt partiell mit C₆-C₂₄-Monoalkylaminen imidisierte Maleinsäureanhydrid- α -Methylstyrol-Copolymere, bei denen das Molverhältnis Anhydridgruppen im Copolymer / gebundenes C₆-C₂₄-Monoalkylamin im Copolymer 8 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

[0025] Beispiele für Mineralöle, die die Hauptkomponente in den Rezepturen aus Mineralöl und geringen Anteilen einer Additivmischung bilden, sind Rohöle und Erdöldestillate mit einem Siedebereich von 100 bis 500°C wie Schmieröle, Kerosin, Diesel, Heizöl, schwere Heizöle, Petroleum, Traktorentreibstoff und Crackbenzin. Die Mineralöle können ebenfalls bis 30 Masse% Synthesekohlenwasserstoffe aus der Fischer-Tropsch-Synthese, bis 20 Masse% modifizierte Pflanzenöle auf Basis von Sonnenblumenöl, Sojaöl, Rapsöl, oder Ölen tierischen Ursprungs, Biodiesel und/oder bis 10 Masse% Alkohole wie Methanol oder Ethanol enthalten.

[0026] Bevorzugt sind die Mineralöle in den Rezepturen aus Mineralöl und geringen Anteilen einer Additivmischung Rohöle oder Brennstofföle aus einem Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt unter 0,05 Masse%, insbesondere Heizöle, Gasöle oder Dieselöle.

[0027] Der bevorzugte Gehalt der Additivmischung im Mineralöl liegt bei 0,01 bis 0,3 Masse%.

[0028] Das Mineralöl kann weiterhin insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten vom Typ Fettsäuregemische, polare Stickstoffverbindungen, bevorzugt Polyamine, Etheramine, Aminoalkohole, Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren; C₇-C₃₀-Alkohole, Polyalkylenglycole, Ester oder Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere, Kohlenwasserstoffpolymere, Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, aromatische Verbindungen mit C₈-C₁₀₀-Alkylsubstituenten, carboxylierte Polyamine, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Metalldesaktivatoren, Cetanverbesserer, Entschäumer und/oder Cosolventien enthalten.

[0029] Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen Fettsäuregemische sind Mischungen aus gesättigten und/oder ungesättigten C₆-C₄₀-Carbonsäuren wie Laurinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolensäure, Dimerfettsäuren und Alkenylbernsteinsäuren.

[0030] Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Polyamine sind N-Hexadecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyldipropylentriamin, N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N, N'-Didodecyl-1,3-diaminopropan und N,N'-Dioctadecyldipropylentriamin.

[0031] Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Etheramine sind 3-Methoxypropylamin, 3-N-Octyloxypropyl-1,3-diaminopropan und 3-N-(2,4,6-trimethyldecyloxypropyl)-1,3-diaminopropan.

[0032] Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminoalkohole sind Aminopentan-5-ol, Aminoundecan-11-ol und 2-Amino-2-methylpropanol.

[0033] Beispiele für die den polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren als weitere Additivkomponenten zugrunde liegenden Amine sind C₈-C₄₀-Amine wie hydriertes Tallamin, Tetradecylamin, Eicosylamin, Dioctadecylamin, Methylbehenylamin, N-Oleyl-1,3-diaminopropan, N-Stearyl-1-methyl-1,3-diaminopropan oder N-Oleyldipropylentriamin.

[0034] Beispiele für die den polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminsalze oder Amide von mehrwertigen Carbonsäuren als weitere Additivkomponenten zugrunde liegenden mehrwertigen Carbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Cyclohexandicarbonsäure.

[0035] Spezielle Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminsalze sind N-Methyl-triethanolammoniumdistearylesterchlorid und N-Methyltriethanolammoniumdistearylestermethosulfat.

[0036] Beispiele für C₇-C₃₀-Alkohole, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Dodecanol, Stearylalkohol und Cerylalkohol.

[0037] Beispiele für Polyalkylenglycole, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole und Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere mit Molmassen von 500 bis 5000.

[0038] Beispiele für Ester von Polyoxyalkylenverbindungen, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind C₁₀-C₂₄-Monoalkylester- oder Dialkylester von Polyalkylenglycolen wie Polyethylenglycolmonostearyl-ester oder Polypropylenglycoldioleat.

[0039] Beispiele für Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind C₁-C₄-Monoalkylether oder Dialkylether von Polyalkylenglycolen wie Polyethylenglycolmonomethylether oder Polypropylenglycoldibutylether.

[0040] Beispiele für Kohlenwasserstoffpolymere, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Copolymere aus Ethylen und C₃-C₂₀- α -Olefinen wie Ethylen-Propylen-Copolymere oder Ethylen-Dodecen-Copolymere oder hydrierte Polymere von mehrfach ungesättigten Monomeren vom Typ hydrierte Dien-Copolymere wie

hydriertes Polybutadien oder hydriertes Polyisopren mit Molmassen-Zahlenmitteln bis 30000.

[0041] Beispiele für Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Copolymere, die durch Umsetzung alkylierter Phenole wie Phenol-Propylenoligomer-Addukten mit Paraformaldehyd hergestellt werden können.

[0042] Beispiele für aromatische Verbindungen mit C_8 - C_{100} -Alkylsubstituenten, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Verbindungen, die durch Friedel-Crafts-Kondensation halogener Kohlenwasserstoffe wie halogeniertem Polyethylenwachs mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzen oder Naphthalin hergestellt werden können.

[0043] Beispiele für Detergentien, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind aliphatische Sulfonsäuren wie C_8 - C_{30} -Alkansulfonate oder aromatisch-aliphatische Alkansulfonate, insbesondere Nonylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure und Nonylnaphthalinsulfonsäure.

[0044] Beispiele für Demulgatoren, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind oxalkylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, Polyalkylenglycol-modifizierte Diglycidether, Polyesteramine oder alkoxylierte Fettsäuren.

[0045] Beispiele für Cetanverbesserer, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind organische Salpetersäureester wie Ethylhexylnitrat, Cyclohexylnitrat oder Ethoxyethylnitrat, oder lösliche organische Peroxide, Hydroperoxide oder Perester.

[0046] Bevorzugte Entschäumer, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Polyalkylenoxid-Siloxan-Blockcopolymere und carboxylierte Polyamine.

[0047] Beispiele für Polyalkylenoxid-Siloxan-Blockcopolymere sind Blockcopolymere, die eine Kombination trifunktionaler Siloxanblöcke wie Monomethylsiloxangruppen, difunktionaler Siloxangruppen wie Dimethylsiloxangruppen und monofunktionaler Siloxangruppen wie Trimethylsiloxangruppen enthalten, eine bevorzugte Länge der Siloxanblöcke beträgt 5 bis 20 Monomereinheiten. Für die Polyalkylenoxid-Blöcke beträgt die bevorzugte Länge 2 bis 40 Monomereinheiten, bevorzugt werden Polyoxyalkylenblöcke aus Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten.

[0048] Beispiele für carboxylierte Polyamine als Entschäumer sind Reaktionsprodukte aus C_8 - C_{24} -Fettsäuren und Aminen wie Ethylendiamin, Butylendiamin, Diethylentriamin und Pentaethylenhexamin-1,2-diaminobutanol.

[0049] Beispiele für Cosolventien, die als weitere Additivkomponenten in den Zusammensetzungen aus Mineralöl enthalten sein können, sind Benzinfraktionen, Toluol, Xylen, Ethylbenzen, Isononanol, Ethylhexanol, Dodecylphenol, epoxidiertes Rapsöl und epoxidiertes Sojabohnenöl.

[0050] Die Rezepturen aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Rezepturen, die die Additivkomponenten

a) durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%, wobei die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere

a1) Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd und/oder

a2) mit Vinylacetat gepropfte Ethylen-VinylacetatCopolymere mit Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse% sind, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepropften Vinylacetat-Seitenketten 10 bis 20 Masse% beträgt und

b) Ester aus C_2 - C_6 -Polyalkoholen und C_{12} - C_{40} -Monocarbonsäuren, und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus C_4 - C_{20} -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2 - C_{36} - α -Olefinen enthalten,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt, nach einem Vorhomogenisierungsverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 60 Masse% Additivkomponenten enthaltende Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten bei 20 bis 90°C hergestellt werden, und

- in der zweiten Verfahrensstufe die Additivkomponenten enthaltenden Lösungen mit dem Mineralöl als Hauptkom-

ponente homogenisiert werden,

wobei dem Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

[0051] Die Rezepturen aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung sind bevorzugt als bei niedrigen Temperaturen zu transportierende fließfähige Medien und als Mineralölkraftstoff hoher Schmierwirkung und Fließfähigkeit geeignet.

[0052] Beispiele für die bei niedrigen Temperaturen zu transportierenden fließfähigen Medien sind der Transport von Rohöl-Rezepturen von der Förderstelle des Rohöls durch Pipelines zur Verladung und zur Lagerung sowie der Transport von Diesel- oder Heizölrezepturen in Rohrleitungen.

[0053] Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert, wobei die Beispiele 2-4, 6 und 7 nicht mehr unter den Schutzzumfang der Patentansprüche fallen.

[0054] Die Kennzahlen wurden nach folgenden Prüfverfahren ermittelt :

Cloud Point (CP) : DIN EN 23 015

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : EN 116

Siedeanalyse : EN ISO 3405, ASTM D 86

IBP : Initial Boiling Point

FBP : Final Boiling Point

[0055] Vinylacetatgehalt : modifiziertes Verfahren nach ISO 8995, DIN 16778 Teil 2 :

2 g Probe werden auf 0,001 g genau eingewogen und in einem 300 ml Erlenmeyerkolben mit 70 ml destilliertem Xylen und 2 Siedeperlen rd. 15 min unter Erwärmung am Rückflusskühler gelöst. Anschließend werden rd. 30 ml Ethanol langsam durch den Rückflusskühler zugegeben, der Erlenmeyerkolben wird von der Heizplatte genommen, es werden 30 ml Ethanol, 0,5 n KOH aus der Bürette und 2 Siedeperlen hinzugefügt, und die Probe wird 1 h am Rückfluss gekocht. Danach wird die Probe erneut vom Rückfluss genommen, mit 30 ml methanolisch-wässriger 0,5 n HCl und 2 Siedeperlen versetzt und 15 min am Rückfluss weitergekocht. Die Probe wird anschließend nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (1 Masse% in Ethanol) mit ethanolischer 0,5 n KOH tropfenweise unter Schütteln bis zum Farbumschlag nach rot titriert. Parallel dazu ist ein Blindwert zu ermitteln.

$$\text{Vinylacetatgehalt in Masse\%} = \frac{(V - BW) \times F \times 43}{10 \times E}$$

E = Einwaage in g

F = Faktor der ethanolischen 0,5 n KOH

V = Verbrauch in ml an 0,5 n ethanolischer KOH für die Probe

B = Verbrauch in ml an 0,5 n ethanolischer KOH für den Blindwert

Schmierfähigkeit: Lubricity-Test (korrigierter "wear scar diameter" bei 60°C) nach ISO 12156-1

Kurzzeitsediment-Test :

[0056] Zur Überprüfung der Sedimentationsneigung auskristallisierter Paraffine im Mineralöl wird eine 500 ml - Probe 16 h in einem Messzylinder gelagert und anschließend die oben anstehenden 80 Vol% der Probe abgesaugt und verworfen. Die verbliebenen 20 Vol% der Probe (100 ml) werden bei 40°C homogenisiert und davon der Cloud Point (CP) nach DIN EN 23 015 bestimmt.

SEDAB Filtrations-Test :

[0057] Eine 500 ml-Mineralölprobe wird 20 x vertikal geschüttelt, 16 h bei 10°C temperiert, 10 x vertikal geschüttelt, und die gesamte Probe wird auf einmal durch ein Filter aus Cellulosenitrat (Durchmesser 50 mm, Porengröße 0,8µm), die auf einen Saugtopf mit einem Vacuum von rd. 200 hPa aufgesetzt ist, filtriert. Ermittelt wird die Zeit (s), in der die Probe durch das Filter läuft. Der SEDAB-Filtrationstest gilt als bestanden, wenn die Probe in einem Zeitraum < 120 s das Filter passiert.

EP 1 685 216 B1

Beispiel 1

1.1 Ausgangsprodukte

1.1.1 Unadditiverter Diesel

[0058]

Charge : 16080601 Test DK 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +6 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Lubricity-Test : 563 μm

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)											
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP	
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385	

1.1.2 Additivkomponente a)

[0059] Mischung aus 60 Masse% eines Vinylacetat-gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 45 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3800 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 40 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 1920 g/mol).

1.1.3 Additivkomponente b)

[0060] Gemisch C₃-oxyalkylverbrückter ungesättigter C₁₈-C₂₄-Carbonsäuren, Veresterungsgrad 92 Mol%, Gehalt an C₁₈-ungesättigten Fettsäuren 32 Masse%, Gehalt an C₂₂-ungesättigten Fettsäuren 48 Masse%, Jodzahl 96

1.1.4 Additivkomponente c)

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C₁₆-C₁₈-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 9500 g/mol, Säurezahl 29

1.1.5 Weitere Additivkomponenten: Didodecylamidobenzoat

1.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0061] In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Dieselaromafraktion, 50 kg einer 50%igen Lösung der Additivkomponente a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch (Solvesso), 25 kg der Additivkomponente b) und 1 kg der weiteren Additivkomponenten Didodecylamidobenzoat 90 min bei 65°C gemischt und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

1.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

[0062] In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivilösung nach 1.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0063] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -10°C. Der Lubricity-Test ergibt einen "wear scar diameter" von 395 μm .

[0064] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtgepfropfte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C und der "wear scar diameter" von 520 μm .

Beispiel 2 - nicht im Schutzzumfang der Patentansprüche-

2.1 Ausgangsprodukte

2.1.1 Unadditiverter Diesel

[0065]

Charge : 030210 DGO Test DK 2

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +8 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +3 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

Lubricity-Test : 556 µm

2.1.2 Additivkomponente a)

[0066] Mischung aus 50 Masse% eines teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Gewichtsmittel 1600 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 29 Masse%, Verseifungsgrad 15 Mol%) und 50 Masse% eines nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 29 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 2015 g/mol.

2.1.3 Additivkomponente b) : Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure

2.1.4 Additivkomponente c)

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C₁₆-C₁₈-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 21000 g/mol, Säurezahl 37

2.1.5 Weitere Additivkomponente

Vinylacetat-Ethylhexylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 1,5 : 1, Molmassen-Zahlenmittel 13500)

2.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0067] In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 25 kg der Additivkomponente b) und 20 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Vinylacetat-Ethylhexylacrylat-Copolymer in Toluol 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

2.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

[0068] In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 030210 bei 800 kg/min wird mit 0,12 kg/min die Additivlösung nach 2.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0069] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -10°C. Der Lubricity-Test ergibt einen "wear scar diameter" von 387 µm.

[0070] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtverseifte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -5°C und der "wear scar diameter" 528 µm.

Beispiel 3 - nicht im Schutzzumfang der Patentansprüche-

3.1 Ausgangsprodukte

3.1.1 Unadditiviertes Heizöl

[0071]

Charge : 030225 Test HEL 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +1 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)											
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP	
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363	

3.1.2 Additivkomponente a)

[0072] Mischung aus 40 Masse% eines oxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Zahlenmittel 950 g/mol, Vinylacetatgehalt 29,5 Masse%, Säurezahl 18 mg KOH/g, OH-Zahl 70 mg KOH/g) und 60 Masse% eines nichtoxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32,5 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4400 g/mol).

3.1.3 Additivkomponente b) : Diester von Propylenglycol mit Ölsäure

3.1.4 Additivkomponente c):

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C₁₆-C₁₈-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 9500 g/mol, Säurezahl 25

3.1.5 Weitere Additivkomponente: 2-Amino-2-methyldecanol

3.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0073] In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 10,0 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 10 kg der Additivkomponente b) und 2,0 kg der weiteren Additivkomponente 2-Amino-2-methyl-dodecanol 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

3.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

[0074] In einen Produktstrom nichtadditiviertes Heizöl Charge 030225 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 3.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0075] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.

[0076] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtoxidierte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -13°C.

Beispiel 4 - nicht im Schutzzumfang der Patentansprüche-

4.1 Ausgangsprodukte

4.1.1 Unadditiviertes Heizöl : Charge 030218 Test HEL 2

[0077]

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +2 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
173	194	207	225	247	273	299	320	337	355	379

4.1.2 Additivkomponente a)

[0078] Mischung aus 40 Masse% eines Vinylacetatgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 38 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 6400 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 60 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4400 g/mol).

4.1.3 Additivkomponente b)

[0079] Gemisch C₃-oxyalkylverbrückter ungesättigter C₁₈-C₂₄-Carbonsäuren, Veresterungsgrad 92 Mol%, Gehalt an C₁₈-ungesättigten Fettsäuren 32 Masse%, Gehalt an C₂₂-ungesättigten Fettsäuren 48 Masse%, Jodzahl 96

4.1.4 Weitere Additivkomponenten

Polyethylenglycolmonomethylether, Molmassen-Zahlenmittel 1500 Laurylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 3 : 1)

4.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0080] In einen Rührbehälter, der 20 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion enthält, werden 10 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente b) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion und als weitere Additivkomponenten 1,0 kg Polyethylenglycolmonomethylether und 6,2 kg einer 20%igen Lösung von Laurylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer in Toluol eingetragen, 90 min gerührt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

4.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

[0081] In einen Produktstrom nichtadditiviertes Heizöl Charge 030218 bei 800 kg/min wird mit 0,28 kg/min die Additivlösung nach 4.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0082] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.

[0083] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtgepfropfte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -1°C.

Beispiel 5

5.1 Ausgangsprodukte

5.1.1 Unadditiverter Diesel

[0084]

Charge : 16080601 Test DK 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +6 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)											
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP	
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385	

5.1.2 Additivkomponente a)

[0085] Mischung aus 60 Masse% eines Vinylacetatgefropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 45 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3800 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgefropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 40 Masse% eines nichtgefropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 30,1 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 1920 g/mol).

5.1.3 Additivkomponente b)

[0086] Gemisch C₃-oxyalkylverbrückter ungesättigter C₁₈-C₂₄-Carbonsäuren, Veresterungsgrad 92 Mol%, Gehalt an C₁₈-ungesättigten Fettsäuren 32 Masse%, Gehalt an C₂₂-ungesättigten Fettsäuren 48 Masse%, Jodzahl 96

5.1.4 Additivkomponente c)

[0087] Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C₁₆-C₁₈-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 26500 g/mol, Säurezahl 8,2

5.1.5 Weitere Additivkomponente

[0088] Octadecylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 4 : 1, Molmassen-Zahlenmittel 13500)

5.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0089] In einem Rührbehälter werden 10 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 20 kg einer 50%igen Lösung der Additivkomponente a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch, 10 kg der Additivkomponente b) und 8 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Octadecylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer in Toluol 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

5.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

[0090] In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivilösung nach 5.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0091] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -17°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +6°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als bestanden (500 ml in 75 s).

[0092] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtgefropfte

Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +10°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als nicht bestanden (468 ml in >120 s).

Beispiel 6 - nicht im Schutzzumfang der Patentansprüche-

6.1 Ausgangsprodukte

6.1.1 Unadditiver Diesel

[0093]

Charge : 030210 Test DK 2

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +7 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)											
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP	
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374	

6.1.2 Additivkomponente a)

[0094] Mischung aus 50 Masse% eines teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Gewichtsmittel 1650 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%, Verseifungsgrad 15 Mol%) und 50 Masse% eines nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 2015 g/mol).

6.1.3 Additivkomponente c)

[0095] Octadecen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C₁₆-C₁₈-Fettamin teilimidisiert, Säurezahl 40, Molmassen-Zahlenmittel 4200 g/mol,

6.1.4 Weitere Additivkomponenten

Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure Dipropylenglycolmonopropylether

6.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0096] In einem Rührbehälter werden 10 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 20 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 10 kg der weiteren Additivkomponente Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure und 1 kg der weiteren Additivkomponente Dipropylenglycolmonopropylether 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

6.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

[0097] In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 030210 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 6.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0098] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -7°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +8°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als bestanden (500 ml in 82 s).

[0099] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtverseifte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -5°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +12°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als nicht bestanden (468 ml in >120 s).

Beispiel 7 - nicht im Schutzzumfang der Patentansprüche-

7.1 Ausgangsprodukte

7.1.1 Unadditiviertes Heizöl

[0100]

Charge : 030225 Test HEL 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +1 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)											
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP	
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363	

7.1.2 Additivkomponente a)

[0101] Mischung aus 40 Masse% eines oxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Zahlenmittel 950 g/mol, Säurezahl 18 mg KOH/g, OH-Zahl 70 mg KOH/g) und 60 Masse% eines nichtoxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4400 g/mol).

7.1.3 Additivkomponente b) : Diester von Propylenglycol mit Ölsäure

7.1.4 Additivkomponente c)

α -Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit Oleylamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 16500 g/mol, Säurezahl 15

7.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0102] In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion und 25 kg der Additivkomponente b) 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

7.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

[0103] In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 030225 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 7.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0104] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.

[0105] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtverseifte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -13°C.

Beispiel 8

8.1 Ausgangsprodukte

8.1.1 Unadditiverter Diesel

[0106]

Charge : 16080601 Test DK 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +6 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

8.1.2 Additivkomponente a)

[0107] Mischung aus 40 Masse% eines Vinylacetatgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 38 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3900 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 60 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 33 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 2300 g/mol).

8.1.3 Additivkomponente c)

α -Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C₁₂-C₁₄-Cocosamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 11000 g/mol, Säurezahl 25, Schmelzpunkt 63°C

8.1.4 Weitere Additivkomponenten

Pentaethylenhexamin-1,2-diaminobutanol Polypropylenglycol Molmasse 1500

8.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

[0108] In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C₈-C₉-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 50%igen Lösung der Additivkomponente a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch, 4 kg der weiteren Additivkomponente Pentaethylenhexamin-1,2-diaminobutanol und 3 kg der weiteren Additivkomponente Polypropylenglycol Molmasse 1500 eingetragen, 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

8.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

[0109] In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivilösung nach 8.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

[0110] Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -13°C.

[0111] Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtgepfropfte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C.

Patentansprüche

1. Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additivmischung die Additivkomponenten

a) durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymeren mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%
wobei die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere

a1) Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd

und/oder

a2) mit Vinylacetat gefropfte Ethylen-VinylacetatCopolymere mit Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse% sind, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerrückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepfropften Vinylacetat-Seitenketten-10 bis 20 Masse% beträgt und

b) Ester aus C₂-C₆-Polyalkoholen und C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren, und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C₂-C₃₆-α-Olefinen enthalten,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt.

2. Rezeptur nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ester von C₂-C₆-Polyalkoholen und C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren Ester von ungesättigten C₁₆-C₂₄-Monocarbonsäuren mit C₃-C₄-Polyalkoholen sind, wobei der Anteil von C₂₂-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C₁₆-C₂₄-Monocarbonsäuren, 45 bis 52 Masse% beträgt.

3. Rezeptur nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die partiell imidisierten Copolymere aus ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten partiell mit C₆-C₂₄-Monoalkyl-aminen imidisierte Maleinsäureanhydrid-α-Methylstyrol-Copolymere sind, bei denen das Molverhältnis Anhydridgruppen im Copolymer /gebundenes C₆-C₂₄-Monoalkylamin im Copolymer 8 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

4. Rezeptur aus Mineralöl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mineralöle Rohöle oder Brennstofföle aus einem Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt unter 0,05 Masse%, bevorzugt Heizöle, Gasöle oder Dieselöle, sind.

5. Rezeptur aus Mineralöl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten vom Typ Fettsäuregemische, polare Stickstoffverbindungen, bevorzugt Polyamine, Etheramine, Aminoalkohole, Aminsäuren, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren; C₇-C₃₀-Alkohole, Polyalkylenglycole, Ester oder Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere, Kohlenwasserstoffpolymere, Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, aromatische Verbindungen mit C₈-C₁₀₀-Alkylsubstituenten, carboxylierte Polyamine, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Metalldeaktivatoren, Cetanverbesserer, Entschäumer und/oder Cosolventien enthält.

6. Verfahren zur Herstellung von Rezepturen aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung, **dadurch gekennzeichnet, dass** Rezepturen, die die Additivkomponenten

a) durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymeren mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%

wobei die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere

a1) Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd und/oder

a2) mit Vinylacetat gefropfte Ethylen-VinylacetatCopolymere mit Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse% sind, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerrückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepfropften Vinylacetat-Seitenketten , 10 bis 20 Masse% beträgt und

b) Ester aus C₂-C₆-Polyalkoholen und C₁₂-C₄₀-Monocarbonsäuren und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C₂-C₃₆-α-Olefinen enthalten,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkom-

ponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt,
nach einem Vorhomogenisierungsverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 60 Masse% Additivkomponenten enthaltende Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten bei 20 bis 90°C hergestellt werden, und
- in der zweiten Verfahrensstufe die Additivkomponenten enthaltenden Lösungen mit dem Mineralöl als Hauptkomponente homogenisiert werden, wobei dem Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

7. Verwendung von Rezepturen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als bei niedrigen Temperaturen zu transportierende fließfähige Medien und als Mineralölkraftstoff hoher Schmierwirkung und Fließfähigkeit.

Claims

1. A composition of mineral oil as the main component and trace portions of an additive mixture, **characterised in that** the additive mixture contains the additive components

a) ethylene-vinyl ester copolymers modified by polar groups with molecular mass weight averages of 3000 to 50000 and an ethylene portion of 50 to 90 mass %, the ethylene-vinyl ester copolymers modified by polar groups containing

a1) hemiacetals of ethylene-vinyl ester-vinyl alcohol copolymers with butyraldehyde

and/or

a2) ethylene-vinyl acetate copolymers grafted with vinyl acetate and having molecular mass number averages from 800 to 5000 and a total vinyl acetate content of 20 to 60 mass %, the vinyl acetate content of the copolymer backbone chain being 10 to 40 mass % and the portion of the grafted vinyl acetate side branches being 10 to 20 mass %, and

and

b) esters of C₂-C₆ polyalcohols and C₁₂-C₄₀ monocarboxylic acids,

and/or

c) partially and/or completely imidated copolymers of unsaturated C₄-C₂₀ dicarboxylic acid anhydrides and vinyl aromatics and/or C₂-C₃₆ α-olefins,

the content of the additive mixture in the mineral oil being 0.005 to 1 mass % and the mass ratio of the additive components a/b or a/c or a/(b+c) being 10:90 to 90:10 in each case.

2. The composition according to Claim 1, **characterised in that** the esters of C₂-C₆ polyalcohols and C₁₂-C₄₀ monocarboxylic acids are esters of unsaturated C₁₆-C₂₄ monocarboxylic acids with C₃-C₄ polyalcohols, the C₂₂ monocarboxylic acid content being 45 to 52 mass %, based on the total mass of the C₁₆-C₂₄ monocarboxylic acids.

3. The composition according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the partially imidated copolymers of unsaturated dicarboxylic acid anhydrides and vinyl aromatics are maleic acid anhydride-α-methylstyrene copolymers partially imidated with C₆-C₂₄ monoalkylamines, in which the mole ratio of anhydride groups in the copolymer/bound C₆-C₂₄ monoalkylamine in the copolymer is 8:1 to 1.3:1.

4. The composition of mineral oil according to one or more of Claims 1 to 3, **characterised in that** the mineral oils are crude oils or fuel oils from a middle distillate with a sulphur content below 0.05 mass %, preferably heating oils, gas oils, or diesel oils.

5. The composition of mineral oil according to one or more of Claims 1 to 4, **characterised in that** the mineral oil contains a total of 0 to 200 mass %, based on the sum of additive components a) and b) or a) and c) or a), b) and c), of further additive components such as fatty acid mixtures, polar nitrogen compounds, preferably polyamines, etheramines, amino alcohols, amine salts, amides or imides of multivalent carboxylic acids; C₇-C₃₀ alcohols, polyalkylene glycols, esters or ethers of polyoxyalkylene compounds, unmodified ethylene-vinyl ester copolymers, hydrocarbon polymers, alkylphenol-aldehyde copolymers, aromatic compounds with C₈-C₁₀₀ alkyl substituents, car-

boxylated polyamines, detergents, corrosion inhibitors, demulsifiers, metal deactivators, cetane improvers, anti-foaming agents and/or cosolvents.

6. A method for producing compositions of mineral oil as the main component and trace portions of an additive mixture **characterised in that** compositions containing the following additive components

a) ethylene-vinyl ester copolymers modified by polar groups with molecular mass weight averages of 3000 to 50000 and an ethylene portion of 50 to 90 mass %, the ethylene-vinyl ester copolymers modified by polar groups containing

a1) hemiacetals of ethylene-vinyl ester-vinyl alcohol copolymers with butyraldehyde and/or

a2) ethylene-vinyl acetate copolymers grafted with vinyl acetate and having molecular mass number averages from 800 to 5000 and a total vinyl acetate content of 20 to 60 mass %, the vinyl acetate content of the copolymer backbone chain being 10 to 40 mass % and the portion of the grafted vinyl acetate side branches being 10 to 20 mass %, and

b) esters of C₂-C₆ polyalcohols and C₁₂-C₄₀ monocarboxylic acids, and/or

c) partially and/or completely imidated copolymers of unsaturated C₄-C₂₀ dicarboxylic acid anhydrides and vinyl aromatics and/or C₂-C₃₆ α-olefins,

the content of the additive mixture in the mineral oil being 0.005 to 1 mass % and the mass ratio of the additive components a/b or a/c or a/(b+c) being 10:90 to 90:10 in each case, are produced by a prehomogenisation process in which

- solutions containing 1 to 60 mass % of additive components in mineral oil middle distillates are produced at 20 to 90 °C in the first process step, and

- the solutions containing the additive components are homogenised with the mineral oil as the main component in the second process step, a total of 0 to 200 mass %, based on the sum of additive components a) and b), or a) and c), or a), b) and c), of further additive components being added to the mineral oil in the first and/or second process step.

7. Use of compositions according to one or more of Claims 1 to 5 as flowable media to be transported at low temperatures and as mineral oil fuel having excellent lubricity and high ease of flow.

Revendications

1. Formulation ayant l'huile minérale comme composant principal et comportant de faibles proportions d'un mélange d'additifs, **caractérisée en ce que** ledit mélange d'additifs contient les composants d'additif suivants

a) des copolymères d'éthylène / ester vinylique modifiés avec des groupes polaires et dont la masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 3 000 et 50 000 et dont la proportion d'éthylène est comprise entre 50 et 90 % en poids,

les copolymères d'éthylène / ester vinylique modifiés avec des groupes polaires étant

a1) des hémiacétals que des copolymères d'éthylène / alcool vinylique forment avec le butyraldéhyde et/ou

a2) des copolymères d'éthylène / acétate de vinyle greffés à l'acétate de vinyle et dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 800 et 5 000 et dont la teneur globale en acétate de vinyle est comprise entre 20 et 60 % en poids, la teneur en acétate de vinyle de la chaîne principale du copolymère étant comprise entre 10 et 40 % en poids et la proportion des chaînes latérales d'acétate de vinyle greffées étant comprise entre 10 et 20 % en poids, et

b) des esters de polyalcools en C₂-C₆ et d'acides monocarboxyliques en C₁₂-C₄₀.

et/ou

c) des copolymères partiellement ou complètement imidisés, lesquels sont préparés à partir d'anhydrides d'acides dicarboxyliques en C₄-C₂₀ insaturés et de composés aromatiques vinyliques et/ou d' α -oléfinés en C₂-C₃₆,

5 la teneur dudit mélange d'additifs dans ladite huile minérale étant comprise entre 0,005 et 1 % en poids, et le rapport pondéral des composants d'additif a/b ou a/c ou a/(b+c) étant compris, dans chacun des cas, entre 10 : 90 et 90 : 10.

2. Formulation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** lesdits esters de polyalcools en C₂-C₆ et d'acides monocarboxyliques en C₁₂-C₄₀ sont des esters que des acides monocarboxyliques insaturés en C₁₆-C₂₄ forment avec des polyalcools en C₃-C₄, la proportion d'acides monocarboxyliques en C₂₂ étant comprise entre 45 et 52 % en poids, par rapport au poids total des acides monocarboxyliques en C₁₆-C₂₄.

3. Formulation selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** lesdits copolymères partiellement imidisés, lesquels sont préparés à partir d'anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés et de composés aromatiques vinyliques, sont des copolymères d'anhydride maléique / α -méthylstyrène partiellement imidisés avec des monoalkylamines en C₆-C₂₄ chez lesquels le rapport molaire entre les groupes anhydride au sein du copolymère / la monoalkylamine en C₆-C₂₄ liée au sein du copolymère est compris entre 8 : 1 et 1,3 : 1.

4. Composition à base d'huile minérale selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** lesdites huiles minérales sont des pétroles bruts ou bien des carburants liquides composés d'un distillat moyen ayant une teneur en soufre inférieure à 0,05 % en poids, s'agissant préférentiellement de mazouts, des gasoils ou de carburants diesel.

5. Formulation à base d'huile minérale selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** ladite huile minérale contient au total 0 à 200 % en poids, par rapport à la somme des composants d'additif a) et b) ou a) et c) ou a), b) et c), d'autres composants d'additif de type mélange d'acides gras, composés azotés polaires, s'agissant préférentiellement de polyamines, d'étheramines, de sel d'amines, d'amides ou d'imides d'acides carboxyliques multifonctionnels ; d'alcools en C₇-C₃₀, de polyalkylène glycols, d'esters ou éthers de composés de polyalkylène oxyde, de copolymères d'éthylène / ester vinylique non-modifiés, de polymères d'hydrocarbures, de copolymères alkylphénol / aldéhyde, de composés aromatiques pourvus de substituants d'alkyle en C₈-C₁₀₀, de polyamines carboxylées, de détergents, d'inhibiteurs de corrosion, de démulsiants, de désactivateurs de métaux, d'agents procétane, d'antimoussants et/ou de co-solvants.

6. Procédé de préparation de formulations ayant l'huile minérale comme composant principal et comportant de faibles proportions d'un mélange d'additifs, **caractérisé en ce que** des formulations contenant les composants d'additif suivants

a) copolymères d'éthylène / ester vinylique modifiés avec des groupes polaires et dont la masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 3 000 et 50 000 et dont la proportion d'éthylène est comprise entre 50 et 90 % en poids, les copolymères d'éthylène / ester vinylique modifiés avec des groupes polaires étant

a1) des hémiacétals que des copolymères d'éthylène / alcool vinylique forment avec le butyraldéhyde et/ou

a2) des copolymères d'éthylène / acétate de vinyle greffés à l'acétate de vinyle et dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 800 et 5 000 et dont la teneur globale en acétate de vinyle est comprise entre 20 et 60 % en poids, la teneur en acétate de vinyle de la chaîne principale du copolymère étant comprise entre 10 et 40 % en poids et la proportion des chaînes latérales d'acétate de vinyle greffées étant comprise entre 10 et 20 % en poids, et

b) esters de polyalcools en C₂-C₆ et d'acide carboxyliques en C₁₂-C₄₀ et/ou

c) des copolymères partiellement et/ou complètement imidisés, lesquels sont préparés à partir d'anhydrides d'acides dicarboxyliques en C₄-C₂₀ insaturés et de composés aromatiques vinyliques et/ou d' α -oléfinés en C₂-C₃₆,

la teneur dudit mélange d'additifs dans ladite huile minérale étant comprise entre 0,005 et 1 % en poids, et le rapport pondéral des composants d'additif a/b ou a/c ou a/(b+c) étant comprise entre 10 : 90 et 90 : 10,

EP 1 685 216 B1

sont préparées selon un procédé de pré-homogénéisation, dans lequel

- dans la première étape, on produit à des températures comprises entre 20 et 90 °C des solutions contenant 1 à 60 % en poids de composants d'additif dans des distillats moyens d'huile minérale, et
- dans la deuxième étape, on homogénéise lesdites solutions contenant des composants d'additif avec le composant principal constitué par ladite huile minérale, les autres composants d'additif ajoutés à ladite huile minérale dans la première et/ou la deuxième étape représentant au total 0 à 200 % poids, par rapport à la somme des composants d'additif a) et b) ou a) et c) ou a), b) et c).

7. Utilisation de formulations selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5 en tant que milieux fluides pouvant être transportés à basse température ou en tant que carburant d'huile minérale présentant une bonne action lubrifiante et une bonne fluidité.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9410267 A1 [0002]
- WO 9533012 A1 [0002]
- EP 0921183 A1 [0002]
- WO 9314178 A1 [0002]
- EP 0889323 A1 [0002]
- DD 295507 A7 [0009]
- DD 282462 B5 [0010]
- DD 293125 B5 [0010]
- DD 293125 A5 [0059] [0078] [0085] [0107]