

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **79102558.8**

51 Int. Cl.³: **C 10 L 1/18**

22 Anmeldetag: **20.07.79**

30 Priorität: **26.07.78 DE 2832738**
05.03.79 DE 2908564

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.80 Patentblatt 80/3

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

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr. Chem.**
Hans-Purmann-Strasse 7 c
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: **Schramm, Manfred**
Buergerm.-Lamberth-Strasse 31
D-6806 Viernheim(DE)

54 Mitteldestillate des Erdöls, die als Dieseltreibstoffe oder leichtes Heizöl geeignet sind, mit verbesserter Filtrierbarkeit.

57 Mitteldestillate des Erdöls, die als Dieseltreibstoffe oder leichtes Heizöl geeignet sind, mit verbesserter Filtrierbarkeit und verbessertem Fließverhalten mit einem Gehalt geringer Mengen Copolymerer, insbesondere aus Äthylen und Vinylacetat, wobei die Copolymere 0,1 bis 10 vol. % Monomere, z.B. Vinylacetat enthalten. Dadurch wird die Abscheidung höhermolekularer Anteile verhindert.

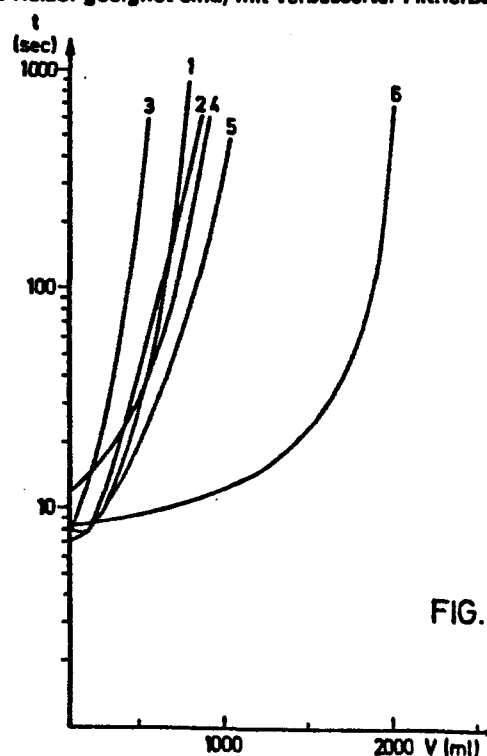


FIG.1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. OC50/033319/
033682

Mitteldestillate des Erdöls, die als Dieseltreibstoffe oder leichtes Heizöl geeignet sind, mit verbesserter Filtrierbarkeit

60 Gegenstand der Erfindung sind Mitteldestillate des Erdöls, die als Dieseltreibstoffe oder leichtes Heizöl geeignet sind mit verbesserter Filtrierbarkeit bei Temperaturen oberhalb und unterhalb des Trübungspunktes und verbessertem Fließverhalten. Neben den an sich bekannten Copolymeren
10 werden Monomere als Lösungsvermittler zugesetzt.

Sogenannte Mitteldestillate, wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, wie sie durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche
15 Gehalte an Paraffinen. Bei tiefen Temperaturen kommt es zur Ausscheidung von Paraffinwachs in Form plättchenförmiger Kristalle, die teilweise auch noch Öl eingeschlossen enthalten. Hierdurch wird die Fließfähigkeit der Erdöldestillat - Brenn- bzw. Treibstoffe erheblich beeinträchtigt. Dies führt z.B. im Fall von Dieselkraftstoff zur Verstopfung von Filtern und damit zur Unterbrechung bzw. nicht
20 gleichmäßigen Zufuhr des Kraftstoffs zu den Verbrennungsaggregaten wie Motoren oder Düsentriebwerken. Ebenso können Störungen bei Heizölen im Winter auftreten, wenn derartige Ausscheidungen, bedingt durch tiefe Temperaturen,
25

Hp/BL

BAD ORIGINAL 

aufzutreten. Aber auch das Fördern von Mitteldestillaten durch Rohrleitungen über größere Entfernungen kann im Winter durch das Ausfallen von Paraffinkristallen beeinträchtigt werden.

- 5 Es ist seit langem bekannt, verschiedene Zusätze als Modifikatoren für das Kristallwachstum den Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen, insbesondere den Mitteldestillaten, zuzusetzen.
- 10 Derartige Zusätze verändern Größe und Form der Wachskristalle, so daß das Öl auch bei tiefen Temperaturen fließfähig bleibt. Solche Zusätze sind unter der Bezeichnung "Stockpunktverbesserer" bzw. "Fließverbesserer" oder "Fließpunktverbesserer" bekannt. Für diesen Zweck wurden z.B. gemäß
- 15 US-Patentschrift 21 89 924 Kondensationsprodukte aus chlorierten Paraffinen und Naphthalin verwendet. Um einen ausreichenden Erfolg zu haben, müssen solche Kondensationsprodukte jedoch in relativ großen Mengen angewandt werden. Darüber hinaus ist man in neuerer Zeit bestrebt, chlorierte
- 20 Kohlenwasserstoffe für diesen Einsatzzweck möglichst auszuschalten, um korrosive Gase, die bei der Verbrennung entstehen, zu vermeiden.
- Auch die Verwendung öllöslicher bzw. in Erdöldestillaten
- 25 dispergierbarer Copolymerisate als Stockpunkt und/oder Fließverbesserer ist wohl bekannt (vgl. z.B. US-Patentschrift 38 32 150).
- Die bisher als Stockpunkt- und Fließverbesserer vorgeschla-
- 30 genen Polymeren weisen nun in der praktischen Anwendung bei tiefen Temperaturen, d.h. Temperaturen unterhalb des Trübungspunktes zwar die beschriebenen Eigenschaften als Modifikatoren bzw. Wachstumshemmer für Paraffinkristalle auf, doch zeigen sie in vielen Fällen bei Temperaturen oberhalb
- 35 des Trübungspunktes bis etwa plus 30°C erhebliche Nachtei-

le. Dies gilt insbesondere z.B. für Copolymere aus Äthylen und Fettsäurevinylestern bzw. Äthylen und Acrylsäureestern, die nach bekannten großtechnischen Verfahren durch lösungsmittelfreie Polymerisation hergestellt werden.

5

Inbesondere die in der Praxis verwendeten Dieselmotoren sind je nach Einsatzzweck mit Filtermaterialien von unterschiedlicher Porenweite ausgestattet. Eine ungehinderte Kraftstoffzufuhr muß auch unter extremen Bedingungen jederzeit gewährleistet sein. Besonders im militärischen Bereich verfügen Dieselmotoren über sehr engporige Kraftstofffilter mit Porenweiten von 2 bis 40 μ . Mehrschichtenfilter aus Materialien stark unterschiedlicher Porenweite für Grob- und Feinfiltration werden ebenfalls häufig verwendet.

15

Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß Copolymere aus z.B. Äthylen und Fettsäurevinylestern sowie Äthylen und Acrylsäureestern, die nach den bekannten großtechnischen Verfahren hergestellt werden, stets noch geringe Anteile höhermolekularer in Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen teilweise unlöslicher Polymerisationsprodukte enthalten.

20

Diese höhermolekularen Polymerisationsprodukte entstehen als Nebenprodukte bei der radikalischen Polymerisation von Äthylen und z.B. Fettsäurevinylestern bzw. Acrylsäureestern. In Abhängigkeit von Art und Menge der höhermolekularen Polymerisationsprodukte kann es deshalb in den Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen auch schon bei Temperaturen oberhalb des eigentlichen Trübungspunktes (d.h. dem Beginn der Ausscheidung von Paraffinwachs) zu unlöslichen Absetzungen kommen, die bei den engporigen Filtermaterialien bereits zu Verstopfungen führen können.

30

Es bestand daher die Aufgabe, die bekannten Herstellver-

35

Fahren für Copolymere zu verändern bzw. geeignete Maßnahmen vorzuschlagen, um Filterverstopfungen durch geringe Anteile höhermolekularer Polymerisationsprodukte zu verringern bzw. gänzlich auszuschalten.

5

Bei den bekannten Herstellverfahren für Copolymere aus Äthylen und z.B. Fettsäurevinylestern bzw. Acrylsäureestern arbeitet man z.B. nach dem Prinzip der Lösungs- bzw. Suspensionspolymerisation unter Druck bei erhöhten Temperaturen. Bei diesen Verfahren wird nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel und die nicht umgesetzten Monomeren durch Destillation abgetrennt, wie dies z.B. in der deutschen Patentschrift 25 15 805 beschrieben ist.

15 Bei anderen Verfahren zur Herstellung der Copolymeren arbeitet man z.B. vollkommen ohne Lösungsmittel bei Drücken von 500 bis 2 000 bar und Temperaturen von z.B. 100 bis 350°C, wobei gegen Ende der Reaktion das nicht umgesetzte Äthylen und die nicht umgesetzten Fettsäurevinylester bzw. 20 Acrylsäurester durch Entspannen des Reaktors abgetrennt werden. Insbesondere bei den lösungsmittelfreien Polymerisationsverfahren kann es zur Bildung der in Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen unlöslichen Anteile kommen.

25 Es wurde nun gefunden, daß man die Löslichkeit der nach an sich bekannten Verfahren hergestellten Copolymeren aus Äthylen und Fettsäurevinylestern bzw. Äthylen und Acrylsäureestern in den Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen durch geringe Mengen der entsprechenden Monomere beträch- 30 tlich verbessern kann. Die als Lösungsvermittler wirkenden Monomere verursachen im wesentlichen eine Quellung der wachsartigen höhermolekularen Copolymeren, wodurch bei der praktischen Anwendung, d.h. der Zugabe dieser Copolymeren zu Erdöldestillat, Brenn- und Treibstoffen eine 35 starke Verbesserung der Löslichkeit für das Copolymere

und damit eine beträchtliche Verbesserung der Filtrierbarkeit für das Erdöldestillat bei Temperaturen oberhalb des Trübungspunktes erreicht wird.

- 5 Demgemäß besteht die Erfindung in Mitteldestillaten des Erdöls, die als Dieseltreibstoffe oder leichtes Heizöl geeignet sind, mit verbesserter Filtrierbarkeit und verbessertem Fließverhalten mit einem Gehalt geringer Mengen an Modifikatoren in Form von Copolymeren, ausgewählt aus
- 10 der Gruppe binärer Copolymerisate aus Äthylen und einem Vinylester einer C_2 - oder C_3 -Alkancarbonsäure und binärer Copolymerisate eines C_1 - bis C_8 -Alkylesters einer C_3 - oder C_4 -Alkenmonocarbonsäure, wobei die Copolymerisate 60 bis 95 Gew.% Äthylen und 5 bis 40 Gew.% des olefinisch un-
- 15 gesättigten Esters einpolymerisiert enthalten und eine Viskosität in der Schmelze, gemessen nach DIN 51 562 (ASTM D 445) bei 120°C von 100 bis 5 000 mm^2/sec aufweisen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Mitteldestillate neben den Copolymeren 0,1 bis 10 Vol.%, bezogen auf das Copolymere, der monomeren Vinylester einer C_2 - bis C_3 -Alkancarbonsäure oder der monomeren C_1 - bis C_8 -Alkylester einer C_3 - oder C_4 -Alkencarbonsäure enthalten.
- 20

- Die Monomeren sind vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis
- 25 5 Vol.%, bezogen auf das Copolymerisat, enthalten.

- Gemäß der Erfindung verwendet man bevorzugt solche binären Copolymere, die durch Polymerisation von Äthylen und Vinylacetat bzw. Alkylacrylaten ohne Lösungsmittel bei
- 30 Drücken von 500 bis 2 000 bar und Temperaturen von 100 bis 350°C , vorzugsweise 200 bis 300°C erhalten werden und die Molgewichte von 500 bis 10 000, vorzugsweise 1 000 bis 5 000, aufweisen. Dabei kann die radikalische Copolymerisation einfach mit Luft, aber auch durch geeignete proxidische Initiatoren gestartet bzw. durch Zugabe
- 35

geeigneter Regler (z. B. aliphatische Aldehyde) gesteuert werden.

5 Nach beendeter Polymerisation werden vorzugsweise das nicht umgesetzte Äthylen und das Vinylacetat sowie niedrigsiedende Oligomere durch Entspannen des Reaktors abgetrennt und dem Äthylenfreien Copolymeren die lösungsvermittelnden Monomeren nachträglich zugesetzt werden.

10 Zwar setzt man vorzugsweise die Monomere nachträglich dem Copolymerisat zu. Es ist jedoch auch möglich, die Polymerisationsmischung vor der Entspannung auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Monomere abzukühlen, so daß außer Äthylen die nicht umgesetzten Monomere bei der
15 Entspannung nicht oder nur teilweise verdampfen. Auch eine Kombination beider Maßnahmen ist möglich.

Als in den Copolymerisaten enthaltene Monomere kommen insbesondere Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
20 atomen, vorzugsweise Vinylacetat mit Vinylpropionat sowie Acrylsäure- und Methacrylsäureester von C₁- bis C₈-Alkanolen, insbesondere Butyl-, Isobutyl-, 2-Äthyl-hexyl- und Laurylacrylat in Betracht.

25 Als Ester der Maleinsäure kommen insbesondere Maleinsäuredimethylester oder -dibutylester in Betracht.

Wie bereits erwähnt, werden im allgemeinen die als Löslichkeitsvermittler dienenden Monomeren allein oder in Kombination miteinander den nach den bekannten Verfahren hergestellten Copolymeren nachträglich zugesetzt, die in der Regel
30 von sehr zäher Konsistenz sind und z.B. Viskositäten im Bereich von 100 bis 5 000 mm²/s bei 120°C haben.

35

Zur Viskositätserniedrigung und einfacheren Anwendung werden die Copolymeren meist in geeigneten Lösungsmitteln, die keine oder nur geringe Löslichkeitsverbessernde Wirkung haben, dispergiert. Verwendung finden dabei z.B. höhersiedende hocharomatische Produkte, die z.B. mehrfach alkylierte Benzole, Toluole, Xylole, Äthylbenzole und gegebenenfalls auch höheralkylierte Naphthaline enthalten. Eine andere häufig angewendete Methode ist die Dispersion der copolymeren Wachse in geeigneten Erdöldestillaten. Hier werden insbesondere Schwerbenzin, Petroleum, Dieselöl bzw. Gasöl-Fractionen verwendet.

Die als Löslichkeitsverbesserer dienenden Monomeren können deshalb sowohl den copolymeren Wachsen selbst, aber auch den Dispersionen dieser Wachse in geeigneten Dispergiermitteln zugesetzt werden; erhöhte Temperaturen von z.B. 30 bis 90°C und eine gute Durchmischung durch Rühren oder Umpumpen sind zweckmäßig.

Bei Verwendung polymerisationsempfindlicher ungesättigter Ester, wie Vinylacetat oder Acrylsäureester oder ungesättigter Oligomere ist es empfehlenswert, diese durch Zugabe von technisch üblichen Polymerisationsinhibitoren zu stabilisieren, um eine nachträgliche Polymerisation dieser Komponenten nach deren Zugabe als Lösungsvermittler zu vermeiden. Übliche Polymerisationsinhibitoren sind z.B. mehrfach alkylierte Phenole, stickstoffhaltige aromatische Heterocyklen bzw. alkylierte aromatische Aminophenole bzw. substituierte oder unsubstituierte Phenylendiamine. Die durch die Inhibitoren verursachte minimale Verfärbung der Erdöldestillate ist unbedeutend.

Je nach Molgewicht der verwendeten copolymeren Wachse bzw. der Dichte und Zusammensetzung der Dispergiermittel sowie des Anteils der zu dispergierenden copolymeren Wachse kann

Es zu Absetzungen der polymeren Wachse in den Dispersionen, kommen. Vor allem bei der Herstellung von Dispersionen mit einem niedrigen Anteil (z.B. 1 bis 50 Gew.%) an copolymeren Äthylen/Fettsäurevinylester bzw. Äthylen/Acrylsäureester, sind die erhaltenen Dispersionen nicht so stabil wie bei höheren Anteilen (z.B. über 50 Gew.%) an copolymerem Wachs. Es wurde nun zusätzlich gefunden, daß die oben beschriebenen Zusätze von Monomeren zu copolymeren Wachsen in den angegebenen Konzentrationen auch noch über eine verdickende Wirkung für die Dispersionen der copolymeren Wachse verfügen.

Durch Zugabe der Monomeren zu den Dispersionen der copolymeren Wachse wird in vielen Fällen auch die Stabilität der Dispersionen beträchtlich erhöht. Eine Absetzung der copolymeren Wachse findet nicht oder lediglich in sehr geringem Ausmaß statt.

Aus der US-PS 36 27 838 ist bekannt, daß man eine besonders gute Fließpunktverbesserung erhält, wenn man die Polymerisation so führt, daß stets, selbst am Ende der Reaktion freies Vinylacetat vorliegt. Aus Spalte 2, Zeilen 29 und 30 geht jedoch hervor, daß die Monomeren bei der Aufarbeitung entfernt werden ("The product is stripped free of solvent and unreacted vinyl acetate under vacuum"). Demnach wird gemäß dieser Patentschrift ein von Monomeren befreites Produkt verwendet, während gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung die Monomeren in den Produkten belassen oder zugesetzt werden.

Zur Erläuterung der Erfindung sind im folgenden zahlreiche Filtrationsversuche angegeben, wobei die Viskositäten einer Vielzahl von Dispergiermitteln unter Zugabe der Monomeren gemessen werden.

Ein geeigneter Filtrationstest für Erdöldestillat-Treib-
und Brennstoffe, die copolymere Fließverbesserer enthalten,
wird wie folgt durchgeführt:

5 Zweck der Bestimmung:

Prüfung der Filtrierbarkeit von Erdöldestillaten, die co-
polymere Fließverbesserer enthalten, bei Temperaturen ober-
halb des Cloud-points.

10

Kurzbeschreibung des Verfahrens

Eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Erdöldestillates
(z.B. Kerosin, Gasöl, Dieselkraftstoff, Heizöl EL nach
15 DIN 51 601) wird im Wasserstrahlvakuum in Portionen von je
100 ml über ein Membranfilter filtriert. Die Durchflußzei-
ten werden je 100 ml gemessen.

Geräte und Chemikalien

20

5 000 ml Saugflasche

Wasserstrahlpumpe

Papierfaltenfilter

Blaubandfilter Nr. 589³ Ø 15 cm

25

5 000 ml Glasflasche

100 ml Meßzylinder

Sartorius-Membranfilteraufsatz Typ SM 16307

Sartorius-Membranfilter Typ SM 11301 Porengröße 8 µ, n-Pentan

30 Durchführung der Filtration

Das ausgewählte Erdöldestillat wird vor dem Versuch über ein
Papierfaltenfilter filtriert, um grobe Schwebstoffe und
Schmutzteile zu entfernen. Zur Feinreinigung wird die so
35 vorgereinigte Probe im Wasserstrahlvakuum über ein Blauband-
filter filtriert.

In 3 000 ml des auf diese Weise vorbehandelten Erdöldestillats werden eine bestimmte Menge Fließverbessererdispersion oder Cowachse bei Raumtemperatur zugemischt. Die Filtration des so modifizierten Erdöldestillats über ein Membranfilter erfolgt in Portionen von je 100 ml. Es wird jeweils die Durchlaufzeit für 100 ml Flüssigkeit gemessen und graphisch gegen das filtrierte Volumen aufgetragen. Die Zeitachse ist logarithmisch geteilt.

10 Auswertung der Bestimmung

Methode A: Vergleich der so erhaltenen Filtrationskurven.

15 Methode B: Quantitative Bestimmung der höhermolekularen, im Erdöldestillat unlöslichen Anteile an Copolymerwachs.

20 Vor der Filtration wird das Membranfilter mit 100 ml n-Pentan gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach erfolgter Filtration des zu untersuchenden Erdöldestillats wird das Membranfilter erneut mit 100 ml und n-Pentan ölfrei gewaschen, getrocknet und zurückgewogen. Die Menge an höhermolekularem, im Erdöldestillat, unlöslicher Rückstand wird angegeben in Gew.% bezogen auf Copolymerwachs.

30 Die vorstehend beschriebene Methode erlaubt die Untersuchung sowohl von nicht modifizierten Erdöldestillaten, als auch von Erdöldestillaten, die copolymere Wachse oder Dispersionen bzw. Lösungen dieser Wachse enthalten. Durch Vorversuche gemäß Methode A mit Filtern verschiedener Porenweiten wird sichergestellt, daß bei Verwendung eines Membranfilters mit einer Porenweite von $8, \mu$ zwischen Copolymerwachsen mit unterschiedlichen Gehalten an höhermolekularen Anteilen unterschieden werden kann.

Außerdem wird mit der Methode A sichergestellt, daß die Filtrationskurven von Erdöldestillat-Treib- und Brennstoffen, die keine copolymeren Wachse enthalten, keine Zunahme der Filtrationsdauer mit zunehmendem Filtrationsvolumen zeigen.

- 5 Die Filtrationsdauer je 100 ml filtrierten Produkt ist nur von der Viskosität bzw. Dichte des Erdöldestillats abhängig. Nicht mit copolymeren Wachsen modifizierte Erdöldestillate geben nach Methode A keinen Hinweis auf Filterverstopfungen.

10

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Filtrationstestes (Methode A und B).

- 15 Bei Copolymerwachsen mit extrem hohen Anteilen an höhermolekularen Verbindungen, die üblicherweise stärkere Filterverstopfungen verursachen können, kann der vorstehende Filtrationstest variiert werden, indem kleinere Volumina (z.B. Portionen zu je 20 ml) filtriert werden. Auf diese
20 Weise kann zwischen sehr ähnlichen Cowachsen, die alle eine sehr schlechte Filtrationskurve nach Methode A ergeben, deutlicher unterschieden werden.

- Bei Copolymerwachsen mit extrem geringen Anteilen an höher-
25 molekularen Verbindungen verstopft das Membranfilter erst bei größeren Durchsätzen an modifiziertem Erdöldestillat. (z.B. 10 bis 100 l.) In diesem Fall sind auch größere Probevolumina von 500 bzw. 1 000 ml für den Filtrationstest empfehlenswert.

30

Die Wirksamkeit des Monomeren-Zusatzes bleibt bei konstanter Temperatur auch nach längerer Lagerzeit der Dispersionen copolymerer Wachse erhalten.

35

Wesentlich für das Filtrierverhalten von mit Fließverbesserern modifizierten Erdöldestillaten ist jedoch die Temperatur. Es konnte gezeigt werden, daß die Löslichkeit der in den copolymeren Wachsen enthaltenen geringen Anteile höhermolekularer Verbindungen eine Funktion der Temperatur ist.

So erhält man bei Filtrationstesten nach Methode A mit abnehmenden Filtrationstemperaturen des modifizierten Erdöldestillats für dasselbe Copolymerwachs einen steileren Verlauf der Filtrationskurven und nach Methode B eine entsprechend größere Menge an unter diesen Bedingungen unlöslichen höhermolekularen Verbindungen im Copolymerwachs.

Gleichwohl bleibt die stark lösungsvermittelnde Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren auch bei tieferen Temperaturen erhalten, ggfs. sind lediglich die Zugabemengen der Lösungsvermittler zum Copolymerwachs zu erhöhen.

Die lösungsvermittelnde Wirkung der Monomeren erstreckt sich auf Temperaturen von weit oberhalb des natürlichen Trübungspunktes der Erdöldestillate (z.B. 30°C) bis weit unterhalb des Trübungspunktes (z.B. -40°C). Beim bzw. unterhalb des Trübungspunktes beginnt bei Erdöldestillaten mit weiter abnehmenden Temperatur die Ausscheidung von Paraffinkristallen. Durch Zugabe von Äthylen/Fettsäurevinylestern bzw. Äthylen/Acrylsäureestern als Fließverbesserer werden diese Paraffinkristalle modifiziert und in ihrem Wachstum gestört, das Öl ist zwar trübe durch ausgeschiedene Paraffine, bleibt aber fließ- und pumpfähig. Bei Verwendung der copolymeren Fließverbesserern, die noch bestimmte Mengen an höhermolekularen Anteile mit abnehmenden Temperaturen zunehmend unlöslicher, so daß sie entweder bereits oberhalb oder auch erst unterhalb des natürlichen Trübungspunktes der Erdöldestillate zusammen mit den Paraf-

Finen ausfallen können und zu Störungen im Kälteverhalten der Erdöldestillate führen. Filter- und Ventilverstopfungen werden in diesen Fällen demnach nicht durch die in ihrer Kristallform modifizierten Paraffinkristalle unterhalb des Trübungspunktes hervorgerufen, sondern bereits oberhalb des Trübungspunktes durch das Ausfallen unlöslicher höhermolekularer Anteile im copolymeren Fließverbesserer. Für die einwandfreie Wirksamkeit der copolymeren Fließverbesserer ist es deshalb erforderlich, die Anteile der aufgrund des Polymerisationsprozesses stets vorhandenen höhermolekularen Verbindungen so gut wie möglich in Lösung zu halten. Dies geschieht durch Zugabe der erfindungsgemäßen Lösungsvermittler.

15 Beispiel 1

In Tabelle 1 sind die physikalischen Daten verschiedener Copolymerwachse auf Basis Äthylen/Vinylacetat zusammengestellt. Die Tabelle zeigt außerdem die in den Copolymerwachsen noch vorhandenen Anteile an monomerem Vinylacetat.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Cowachse wurden in verschiedenen Dispergiermitteln als 50 %ige Dispersionen eingestellt und das Filtrierverhalten verschiedener Gasöle nach Zugabe von 500 Vol.-ppm der als Fließverbesserer wirksamen Dispersionen nach Methode A untersucht. Die in den 50 %igen Dispersionen vorhandenen und nach Methode 3 ermittelten höhermolekularen Anteile sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Fig. 1 und 2 zeigt die nach Methode A bestimmten Filtrationskurven der Cowachse aus Tabelle 2, wobei hier und im folgenden t die Filtrationszeit in Sekunden und v das Filtrationsvolumen in ml bedeutet.

Tabelle 1: Physikalische Daten copolymerer Wachse auf Basis Äthylen/Vinylacetat

Covachs-Nr.	Vinylacetat- gehalt im Wachs (Gew.%)	Molgewicht ⁺⁾	Viskosität des Wachses (mm ² /s, 120°C)		Gehalt an monomerem VAC im Wachs (Gew.%)
1	28,1	2 160	230		0,07
2	28,5	1 880	213		0,75
3	30,2	2 120	500		0,06
4	30,2	2 080	250		0,01
5	28,7	1 610	114		0,25
6	29,2	2 040	2 000		0,03
7	31,7	2 380	1 200		0,14
8	26,4	1 580	250		0,02
9	28,0	2 160	270		0,02

⁺⁾ mittleres Molgewicht in Chloroform osmometrisch (Mechrolab)
gemessen.

Tabelle 2:

	Cowachs Nr.	Dispergier- mittel	höhermolekulare Anteile nach Methode B in der Dispersion (Gew.- % bezogen auf Wachs	Filtrations- kurve
5	1	Petroleum	8,9	1, Fig. 1
	1	C ₄ -Oxoalkohol- rückstand	8,7	2, Fig. 1
10	1	Tetralin	10,1	3, Fig. 1
	2	C ₄ -Oxoalkohol- rückstand	8,6	4, Fig. 1
15	3	C ₄ -Oxoalkohol- rückstand	3,6	5, Fig. 1
	3	Petroleum	4,1	6, Fig. 1
20	4	Tetralin	4,6	7, Fig. 2
	4	Petroleum	4,8	8, Fig. 2
	5	Petroleum	7,4	9, Fig. 2
	6	Petroleum	9,2	10, Fig. 2
25	7	Petroleum	8,9	11, Fig. 2
	8	Petroleum	6,8	12, Fig. 2
	9	Petroleum	4,8	13, Fig. 2

30 +) Hier und im folgenden:
 Rückstand aus der Oxosynthese von n-Butanol (bestehend
 im wesentlichen aus 2-Äthylhexanol als Hauptkomponente
 (ca. 35-60%), 4-Methyl-2-äthylpentanol (ca. 4-7 %), ver-
 schiedene Butylbutyrate (3-6 %), Di-n-butylacetal (1-5 %),
 2-Äthyl-hexyl-n-butyrate (1-4 %), isomere Pentanole
 35 (2-3 %), isomere Butanole (1 %).

Wie Tabelle 2 und Fig. 1 und 2 zeigen, weisen alle unter-
suchten Cowachse in den verwendeten Dispergiermitteln eine
schlechte Filtrierbarkeit (nach Methode A) und entspre-
chend große Anteile höhermolekularer Produkte nach Metho-
de B auf. Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Wirkungs-
weise der beanspruchten Lösungsvermittler.

Beispiel 2

Das in Tabelle 1 und Fig. 1 bereits erwähnte Cowachs Nr. 1
wurde als 50 %ige Dispersion in C_4 -Oxoalkoholrückstand als
Dispergiermittel mit den erfindungsgemäßen Lösungsvermitt-
lern versetzt. Die so verbesserten Dispersionen wurden in
einer Menge von 500 Vol.-ppm einem Dieselkraftstoff zuge-
mischt und nach Methode A und B untersucht.

Die Wirkung der Lösungsvermittler auf die Menge des im
Cowachs Nr. 1 enthaltenen höhermolekularen Rückstandes
zeigt die Tabelle 3. Die Rückstände wurden nach Methode B
bestimmt. In der Fig. 3 sind die zu Tabelle 3 gehörenden
Filtrationskurven dargestellt.

Tabelle 3: Wirkung von Lösungsvermittlern auf Cowachs Nr. 1

25	Lösungsver- mittler	Zugabe ⁺⁾ (Vol.-%)	höhermolekulare Anteile (Gew.%)	Filtrations- kurve in Fig. 3
	- ohne -	-	5,0	1
30	Butylacrylat	2	2,3	2
	Isobutylacrylat	2	1,7	3
	Laurylacrylat	2	1,5	4
	Äthylhexylacrylat	2	1,5	4'
	Vinylpropionat	2	1,4	5
35	Vinylacetat	2	0,4	6
	⁺⁾ bezogen auf Cowachs			

Beispiel 3

Das in Tabelle 1 erwähnte Cowachs Nr. 3 wurde als 50 %ige Dispersion in C_4 -Oxoalkoholrückstand eingestellt. Wie Tabelle 2 zeigt wird beim Filtrationstest nach Methode B eine Menge von 3,6 % höhermolekularer Anteile gefunden. Kurve 5 in Fig. 1 und A in Fig. 4 zeigt entsprechend schlechtes Filtrierverhalten (nach Methode A). Bei Zugabe von 1 Gew.% Vinylacetat zu der 50 %igen Dispersion von Cowachs Nr. 3 im C_4 -Oxoalkoholrückstand werden nach Zugabe von 500 Vol.-ppm der so verbesserten Dispersion zu einem Heizöl EL (nach DIN 51601) und dem Filterttest nach Methode B nur noch 0,34 % höhermolekulare Anteile gefunden. Die Kurve B in Fig. 4 zeigt die Filtrationskurven nach Methode A.

Beispiel 4

Ein durch Polymerisation ohne Lösungsmittel bei 220°C und 1 500 bar hergestelltes Copolymerwachs aus Äthylen und Vinylacetat mit einem Vinylacetatgehalt von 28,5 Gew.%, einer Viskosität (120°C) von 210 mm²/s; einem mittleren Molekulargewicht von 1 880 und einem Gehalt von 0,75 Gew.% an monomerem Vinylacetat (bezogen auf Copolymer) wurde als 50 %ige Dispersion in einem C_4 -Oxoalkoholrückstand eingestellt.

Der Filtrationstest nach Methode A wurde nach Zugabe von 500 Vol.-ppm der 50 %igen Dispersion des Copolymerwachses in C_4 -Oxoalkoholrückstand zu einem handelsüblichen Heizöl extra leicht (gemäß DIN 51 601) durchgeführt. Es wurde die in Fig. 5 dargestellte Filtrationskurve Nr. 1 erhalten.

Die Abhängigkeit der lösungsvermittelnden Wirkung vom Gehalt an monomerem Vinylacetat wurde anschließend durch steigende Zugaben weiterer Mengen an monomerem Vinylacetat

Ebenfalls im Filtrationstest nach Methode A aufgezeigt.

Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der lösungsvermittelnden Wirkung vom Gehalt an monomerem Vinylacetat in der Dispersion im Filtrationstest nach Methode A. In den Filtrationskurven 2, 3 4 und 5 wurden der 50 %igen Dispersion des Copolymerwachses zusätzlich 0,25, 0,50, 1,0 und 3,0 Gew.% monomeres Vinylacetat zugesetzt.

10 Beispiel 5

Ein durch kontinuierliche Polymerisation ohne Lösungsmittel bei 220°C und 1 500 bar aus Äthylen und Vinylacetat hergestelltes Copolymerwachs mit einem Gehalt von 27,2 Gew.% Vinylacetat und einer Viskosität bei 120°C von 365 mm²/s und einem mittleren Molekulargewicht von 2 230 und einem Restgehalt an monomerem Vinylacetat von 0,55 Gew.% (bezogen auf Copolymer) wird als 40 %ige Dispersion in Petroleum eingestellt.

Es wird ein Filtrationstest nach Methode A und B unter Zugabe von 800 vol.-ppm der 40 %igen Dispersion zu einem handelsüblichen Heizöl extra leicht (gemäß DIN 51 601) durchgeführt. Der Filtertest erfolgt sofort, sowie nach 8 Tagen und 30 Tagen Standzeit des additivierten Heizöls. Man erhält die zugehörigen Filtrationskurven 1, 2 und 3 in Fig. 6 und nach Methode B einen Anteil höhermolekularer Verbindungen von 9,5 (Kurve 1), 9, 7 (Kurve 2) und 10,1 Gew.% (bezogen auf Cowachs). Weitere Filtrationsteste nach Methode A und B werden durchgeführt, nachdem zuvor der Dispersion eine Menge von 0,5 Gew.% monomeres Vinylacetat zugegeben worden war. Von dieser verbesserten Fließverbesserer-Dispersion wurden dem gleichen Heizöl ebenfalls 800 Vol.-ppm zugesetzt.

Der Filtrertest des so additvierten Heizöls erfolgt auch hier sofort bzw. nach 8 Tagen und 30 Tagen.

Man erhält die zugehörigen Filtrationskurven 4, 5 und 6 in Fig. 6 und nach Methode B Anteile höhermolekularer Verbindungen von 0,38 % (Kurve 4) und 0,45 % (Kurven 5 und 6).

Beispiel 6

a) Ein durch kontinuierliche Polymerisation ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur von 245°C und einem Druck von 1 500 bar aus Äthylen und 2-Äthylhexylacrylat hergestelltes Copolymerwachs mit einem Gehalt von 46,2 Gew.-% 2-Äthylhexylacrylat, einer Viskosität bei (120°C) von $252 \text{ mm}^2/\text{s}$ und einem mittleren Molekulargewicht von 2 440 wurde als 58 %ige Dispersion in Petroleum eingestellt, eine Stunde unter Rühren auf 80°C erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und einem Filtrationstest nach Methode A und B unterzogen. Dabei wurde ein handelsübliches Heizöl (extra leicht) mit 500 ppm der 58 %igen Dispersion versetzt. Der Filtrationstest wurde nach 24, 48, 108 und 240 Stunden bei Raumtemperatur wiederholt. Die Menge an polymeren Rückständen und die zugehörigen Filtrationskurven zeigen Tabelle 4 und Fig. 7.

b) Der 58 %igen Dispersion wurden nun 1 Gew.-% Vinylacetat (stabilisiert mit 0,1 % 2,6 Di-tert.-butyl-p-Kresol) zugegeben, die Mischung unter Rühren auf 80°C erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Filtrationstest A und B nach Zugabe von 500 ppm der mit Vinylacetat versetzten Dispersion nach 24, 48, 108 und 240 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Mengen an polymeren Rückständen und die zugehörigen Filtrationskurven enthält Tabelle 4 und Fig. 7. Darin bedeuten t Filtrations-

Zeit in Sekunden, v Filtrationsvolumen in ml, die Kurven 1, 2, 3, 4 gemäß (a) nach 24, 48, 108 und 240 Stunden, die Kurven 5, 6, 7, 8 gemäß (b) nach 24, 48, 108 und 240 Stunden.

5

Tabelle 4: Wirkung von Vinylacetat als Lösungsvermittler in einer Fließverbessererdispersion eines Copolymerwachses aus Äthylen und 2-Äthylhexylacrylat.

10

Dispersion: 58 % Wachs in Petroleum

Dosierung: 500 ppm Dispersion in Heizöl (EL)

15

Lösungsvermittler	hochmolekulare Rückstände (Gew. % bez. auf Wachs) nach Methode B gemessen nach			
	24 h	48 h	108 h	240 h
-	3,7	6,1	7,9	8,4
1 Gew. % Vinyl- acetat (bezogen auf Dispersion)	1,1	1,3	1,2	1,0

20

25

Beispiel 7

Um die Wirkung des Monomierzusatzes bei Durchführung des Filtrationstestes in der Nähe des Trübungspunktes des modifizierten Erdöldestillats zu zeigen, wird das in Tabelle 1 beschriebene Copolymerwachs Nr. 1 als 50 %ige Dispersion in einem Oxoalkoholrückstand aus der Butanolsynthese eingestellt. Die Dispersion wird unter Rühren auf 80°C erwärmt, auf Raumtemperatur abkühlen lassen und nach einer Standzeit von 36 Tagen bei Raumtemperatur für den Filter-

35

Test A und B verwendet. Dazu wird ein handelsübliches Heiz-
öl (extra leicht) vom Trübungspunkt -2°C mit 500 Gew.-ppm
der Dispersion versetzt und in einem Kühlbad im Verlauf von
35 Minuten auf 0°C abgekühlt. Das so erhaltene Öl wird nach
5 Methode B filtriert. Es wird ein polymerer Rückstand von
150 mg (= 26,2 % bezogen auf Wachsanteil in der Dispersion)
erhalten.

Führt man den gleichen Test nach vorheriger Zugabe von
10 1 Gew.% Vinylacetat (bezogen auf Wachs und stabilisiert mit
0,1 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol) zu der Dispersion durch,
so erhält man nach Methode B nur einen polymeren Rückstand
von 44,2 mg (= 8,8 %).

15 Erhöht man die Menge Vinylacetat auf insgesamt 3 Gew.% und
verfährt in der gleichen Weise, so erhält man nur noch
5,5 mg (= 1,1 %) an polymerem Rückstand.

Beispiel 8

20

In einem Großversuch werden in einer kontinuierlichen Po-
lymerisationsanlage bei einer Temperatur von 240 bis
250 $^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 1 500 bar 30.000 kg eines copo-
lymeren Wachses aus Äthylen und Vinylacetat mit einem Ge-
25 halt von 29,2 % Vinylacetat, einer Viskosität (bei 120 $^{\circ}\text{C}$)
von 247 mm²/s und einem mittleren Molekulargewicht von
1 940 hergestellt.

a) Eine Durchschnittsprobe des Wachses mit einem Gehalt
30 an monomerem Vinylacetat von 0,6 % wird dann als 50 %ige
Dispersion in einem Oxoölrückstand aus der Butanolsyn-
these eingestellt. Man versetzt einen handelsüblichen
Dieselkraftstoff mit einem cloud-point von -2°C bei
Raumtemperatur mit 500 Gew.-ppm dieser Dispersion, kühlt
35 die Mischung im Verlauf von 35 Minuten in einem Kühlbad

auf 0°C ab und führt anschließend einen Filtrationstest nach Methode A und B durch. Es wird ein polymerer Rückstand von 37,2 mg (= 7,4 Gew.% bezogen auf den Wachsanteil in der Dispersion) erhalten.

5

b) Werden der 50 %igen Dispersion 2 Gew.% Vinylacetat (bezogen auf Wachs und stabilisiert mit 0,1 % 2,6-Di-tart.-butyl-p-Kresol) zugesetzt und der oben beschriebene Filtrationstest bei 0°C wiederholt, erhält man nur noch 4,1 mg polymeren Rückstand (= 0,83 Gew.% bezogen auf den Wachsanteil in der Dispersion). Die Filtrationskurven beider Filtrationsteste zeigt Fig. 8.

10

Beispiel 9

15

In einer wie in Fig. 9 dargestellten kontinuierlich zu betreibenden Apparatur wird Dieselöl über ein handelsübliches Kraftstofffilter gepumpt. Die Apparatur besteht aus einem isolierten Vorratsgefäß (B 1) mit einem Volumen von 110 l für das Dieselöl, in dem sich eine mit Kühlsole (s) betriebene Kühlschlange befindet, einer Bosch-Kraftstoffpumpe (P-1) für 0-1,5 bar, einem Kraftstofffilter (F), Bosch-Nr. 1457434052, mit Differenzdruckmanometer (PI-2) und einer kontinuierlichen Kraftstoffdurchflußmessung (FI).

20

Weiterhin sind installiert die Druckmeßstellen PI-1 und PI-3 sowie die Temperaturanzeigen TI-1, TI-2 und TI-3. Die über das Filter F gepumpte Menge Dieselöl wird im Sammelgefäß B-2 (Volumen 110 l) aufgefangen. Pumpe und Filter befinden sich in einer mit Trockeneis betriebenen Kühlbox, um Temperaturerhöhungen durch Wärmeleitung und Pumpenarbeit zu vermeiden.

30

In dieser Apparatur wurden vorher über ein Papierfilter vorgereinigte Gasöle bei Temperaturen unmittelbar oberhalb ihres Trübungspunktes mit einer Durchflußmenge von 10 l/h über das Filter F gepumpt.

35

Ein Kriterium für die Belegung des Kraftstofffilters mit höhermolekularen Anteilen aus den copolymeren Fließverbesserern ist der Druckanstieg des Differenzdruckmonometers PI-2.

5

Die Kurven für den jeweiligen Druckverlauf (mm WS) werden gegen die Versuchsdauer grafisch aufgetragen. Die nachfolgende Fig. 10 in der P den Druckabfall in mm Wassersäule und t die Versuchsdauer in Sekunden bedeuten, zeigt die Ergebnisse mit verschiedenen copolymeren Äthylen-Vinylacetat-Wachsen als Fließverbesserer mit und ohne Zugabe von monomerem Vinylacetat.

15

Kurve 1: Cowachs aus Äthylen-Vinylacetat mit 28,1 Gew.-% Vinylacetat, mittleres Molgewicht 2160, Schmelzviskosität (120°C) 230 mm²/s, Gehalt an monomerem Vinylacetat 0,07 Gew.%, als 50 %ige Dispersion in Oxoölrückstand aus der Butanolsynthese.

20

Dosierung der Dispersion in Dieselöl: 500 Vol-ppm - ohne weitere Zugabe von Lösungsvermittlern - Temperatur: $\pm 0^{\circ}\text{C}$.

25

Kurve 2: wie 1, jedoch nach Zugabe von 0,5 Gew.% an monomerem Vinylacetat (stabilisiert), bezogen auf Cowachs.

30

Kurve 3: wie 2, jedoch mit 1,0 Gew.% an monomerem Vinylacetat.

Kurve 4: wie 2, jedoch mit 3,0 Gew.% an monomerem Vinylacetat.

35

Beispiel 10

Das in Tabelle 1 und Fig. erwähnte Cowachs Nr. 1 wurde als 50 %ige Dispersion in C₄-Oxoalkoholrückstand als Dis-
 5 pergiermittel mit den erfindungsgemäßen Lösungsvermittlern versetzt. Die so verbesserten Dispersionen wurden in einer Menge von 500 Vol.-ppm einem Dieseldkraftstoff zugemischt und nach Methode A und B untersucht.

10 Die Wirkung der Lösungsvermittler auf die Menge des im Cowachs Nr. 1 enthaltenen höhermolekularen Rückstandes zeigt die folgende Tabelle. Die Rückstände wurden nach Methode B bestimmt. In der Fig. 11 sind die zur Tabelle 5 gehörenden Filtrationskurven dargestellt.

15

Tabelle 5

Wirkung von Lösungsvermittlern auf Cowachs Nr. 1

20	Lösungsvermittler	Zugabe ⁺ (Vol.-%)	höhermolekulare Anteile (Gew.%)	Filtrations- kurve in Fig. 11
	- ohne -	-	5,0	(a)
	Maleinsäuredibu-	2	1,0	(b)
25	tyl ester			
	Maleinsäuredi-	2	0,9	(c)
	methylester			
	⁺) bezogen auf Cowachs			

30

35

Patentansprüche

1. Mitteldestillate des Erdöls, die als Dieseltreibstoffe oder leichtes Heizöl geeignet sind, mit verbesserter
5 Filtrierbarkeit und verbessertem Fließverhalten mit einem Gehalt geringer Mengen an Modifikatoren in Form von Copolymeren, ausgewählt aus der Gruppe binärer Copolymerisate aus Äthylen und einem Vinylester einer C_2 - oder C_3 -Alkancarbonsäure und binärer Copolymerisate eines C_1 -
10 bis C_8 -Alkylester einer C_3 - oder C_4 -Alkenmonocarbonsäure, wobei die Copolymerisate 60 bis 95 Gew.% Äthylen und 5 bis 40 Gew.% des olefinisch ungesättigten Esters einpolymerisiert enthalten und eine Viskosität in der Schmelze, gemessen nach DIN 51 562 (ASTM D 445) bei 120°C ,
15 von 100 bis 1 000 mm^2/sec aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mitteldestillate neben den Copolymeren 0,1 bis 10 Vol.%, bezogen auf das Copolymere, der monomeren Vinylester einer C_2 - bis C_3 -Alkancarbonsäure oder von monomeren C_1 - bis C_8 -Alkylester einer C_3 - oder C_4 -Alken-
20 carbonsäure enthalten.
2. Mitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die binären Copolymerisate durch lösungsmittelfreie, radikalische Polymerisation bei Drücken von 500 bis
25 2000 bar und Temperaturen von 100 bis 350°C , vorzugsweise 200 bis 300°C , hergestellt werden und Molgewichte von 500 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 5000, aufweisen.
3. Mitteldestillate gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß gegen Ende der Polymerisationsreaktion der zuzusetzen-
30 den Polymere das nicht umgesetzte Äthylen gemeinsam mit dem nicht umgesetzten monomeren Vinylester bzw. monomeren C_1 - bis C_8 -Alkylester von C_3 - oder C_4 -Alkenmonocarbonsäuren durch Entspannen des Reaktors zunächst abgetrennt
35 und die genannten monomeren Vinylester bzw. monomeren C_1 -

bis C₈-Alkylester von C₃- oder C₄-Alkenmonocarbonsäuren nachträglich in Mengen von 0,1 bis 10 Vol.%, bezogen auf das Copolymere, dem nun Äthylenfreien Copolymeren wieder zugesetzt werden.

5

4. Mitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie monomeres Vinylacetat enthalten.

10

5. Mitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie monomere Acrylsäureester von C₁- bis C₈-Alkanolen enthalten.

15

6. Mitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie monomere C₁-C₈-Alkylester der Maleinsäure enthalten.

Zeichn.

20

25

30

35

1/12

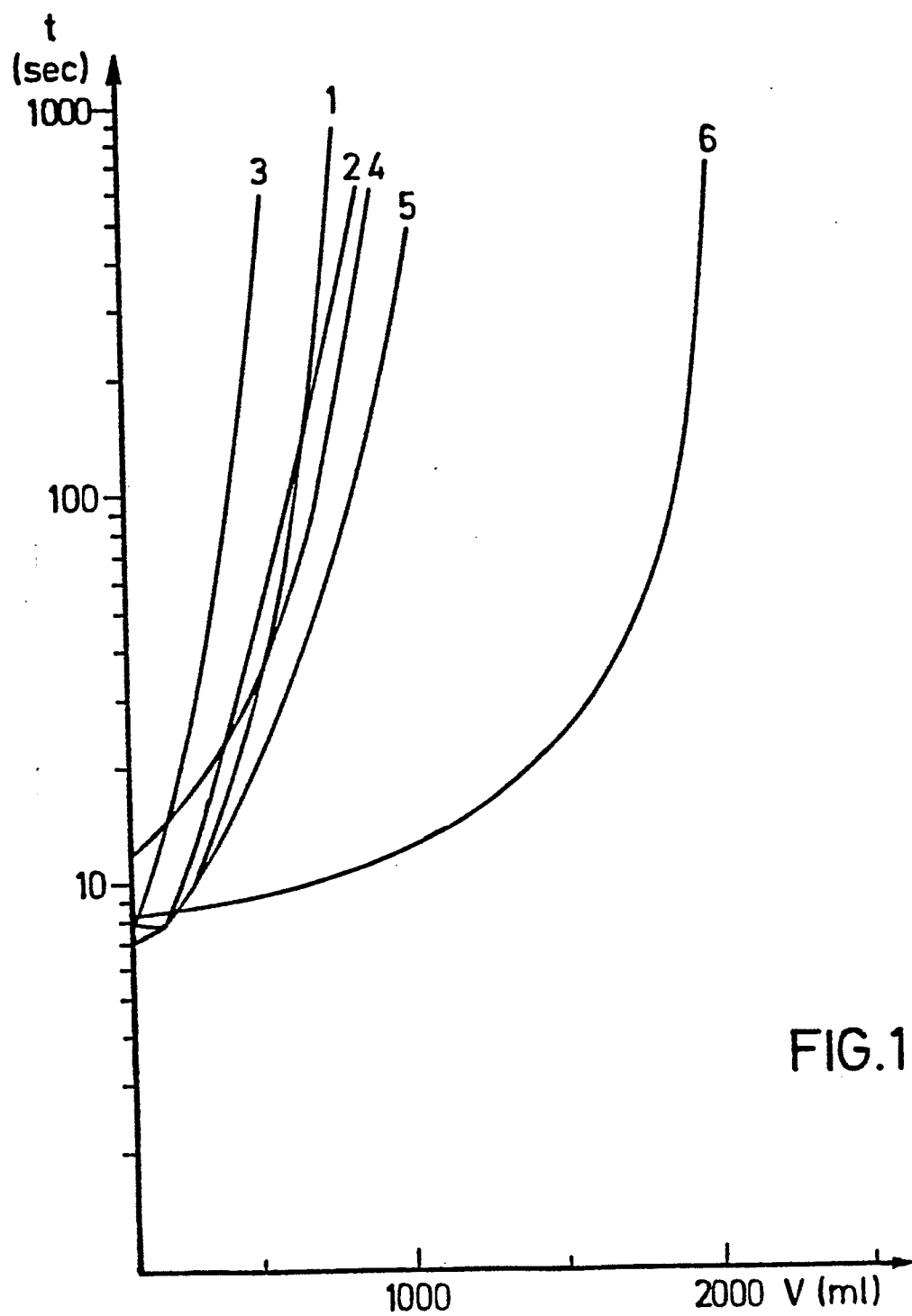


FIG.1

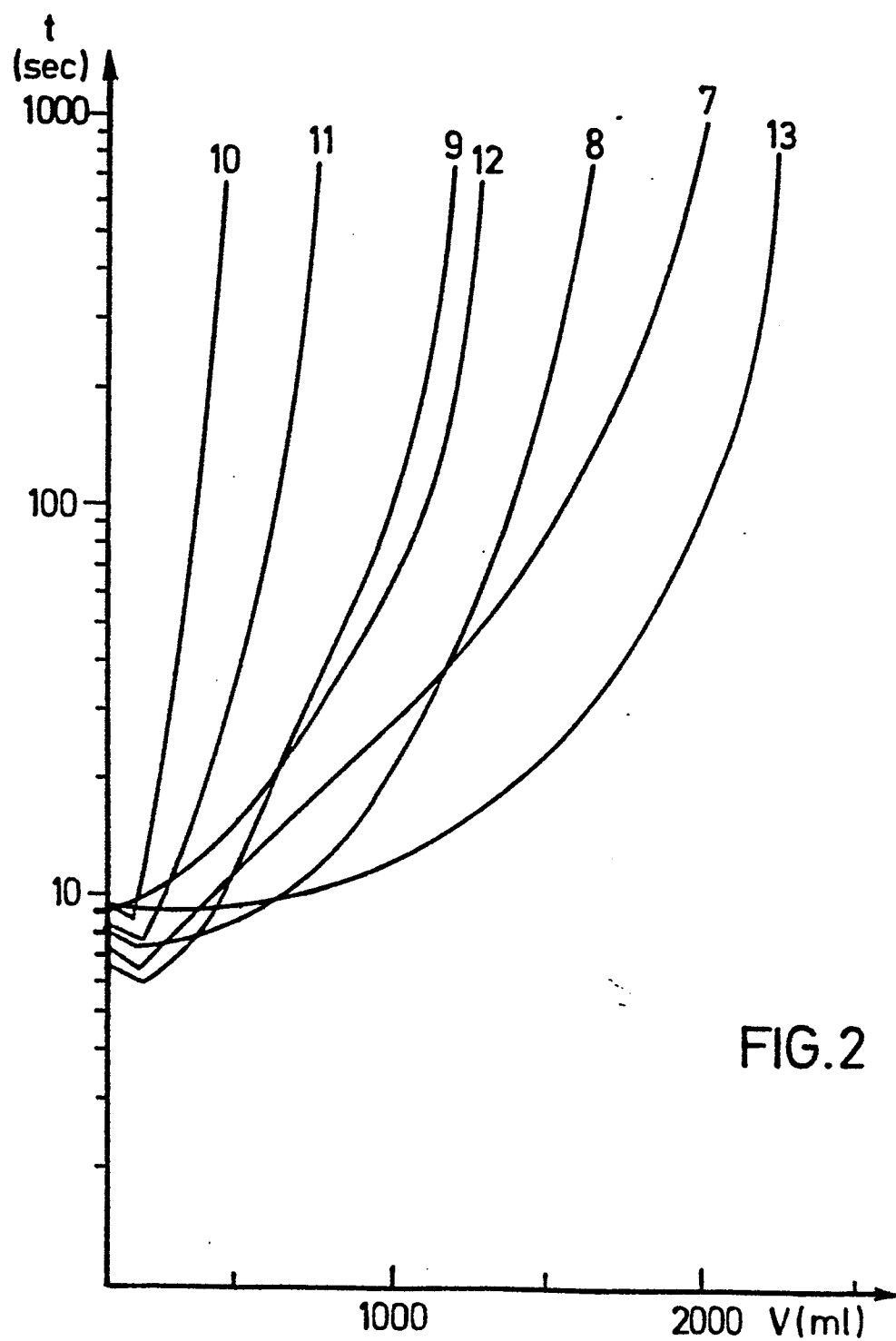
$2/12$ 

FIG.2

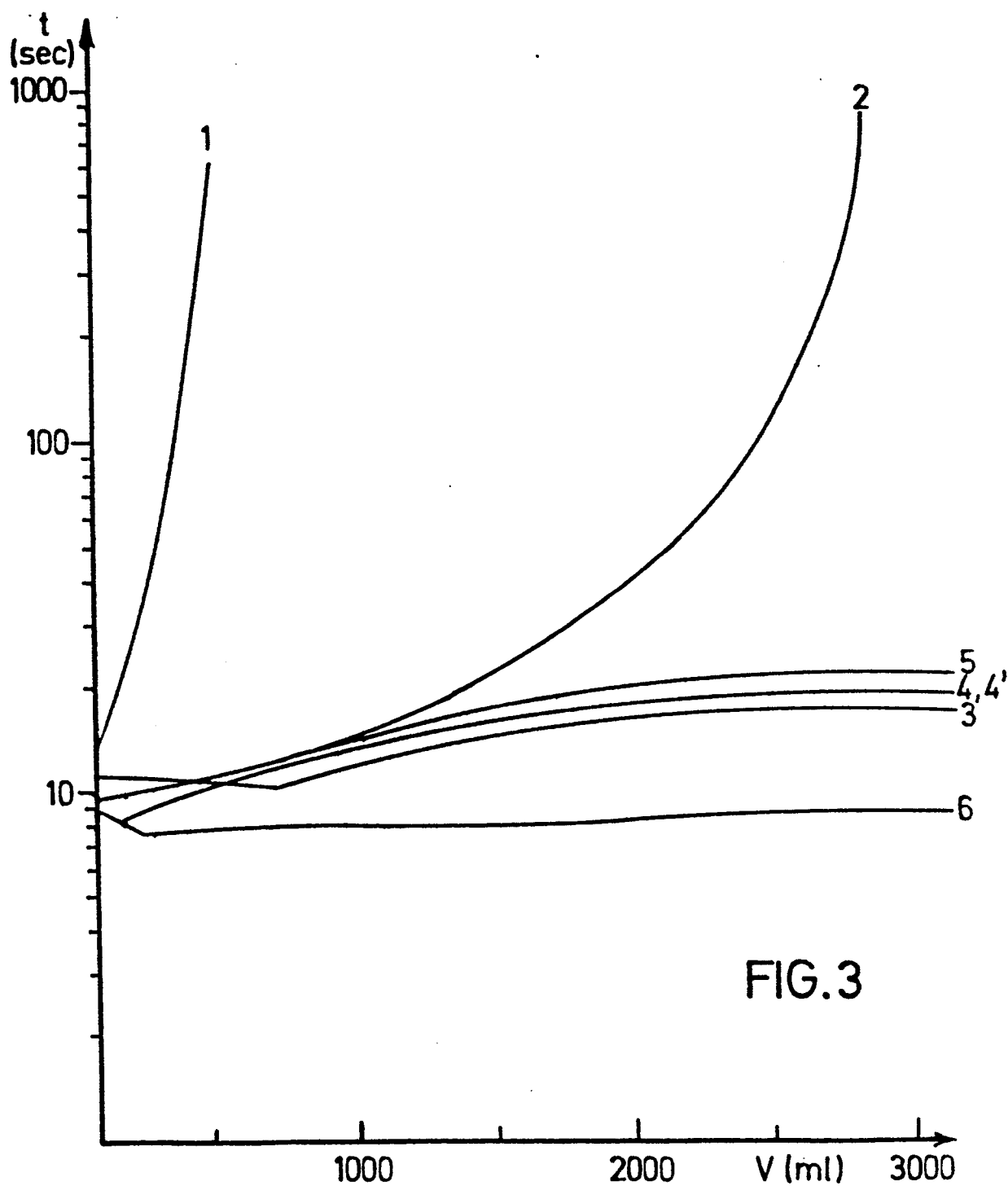
$3/12$ 

FIG.3

4/12

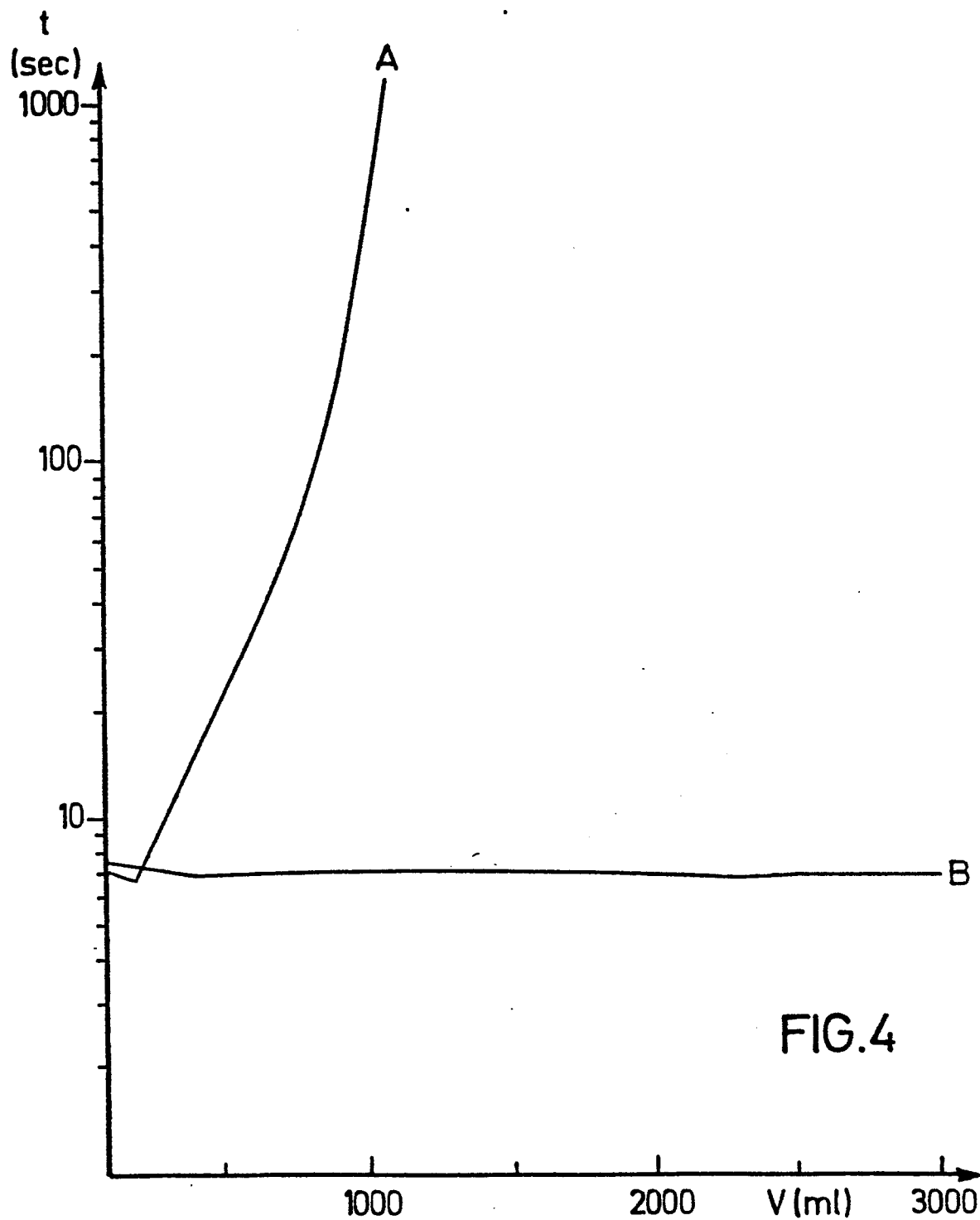


FIG.4

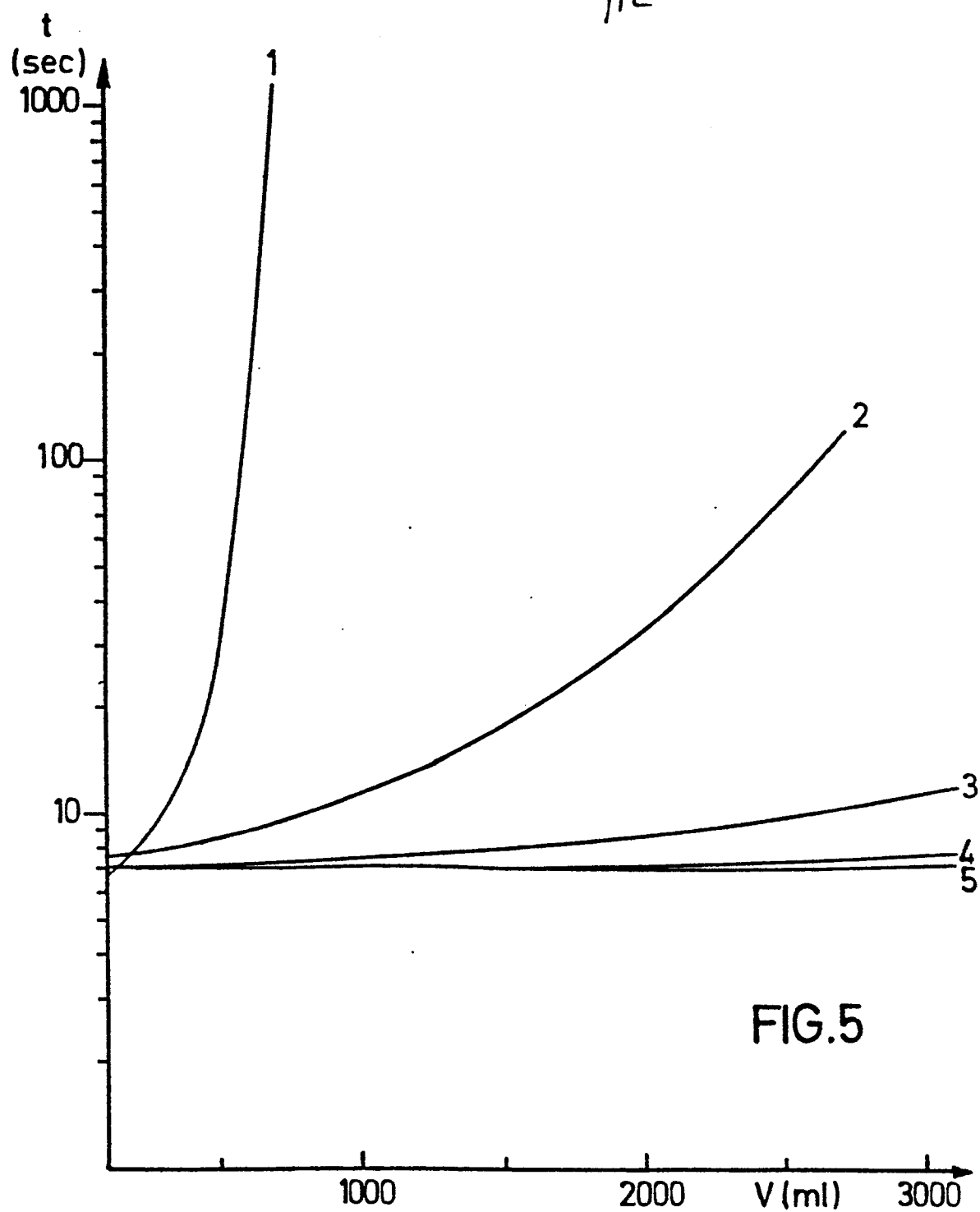
$5/12$ 

FIG.5

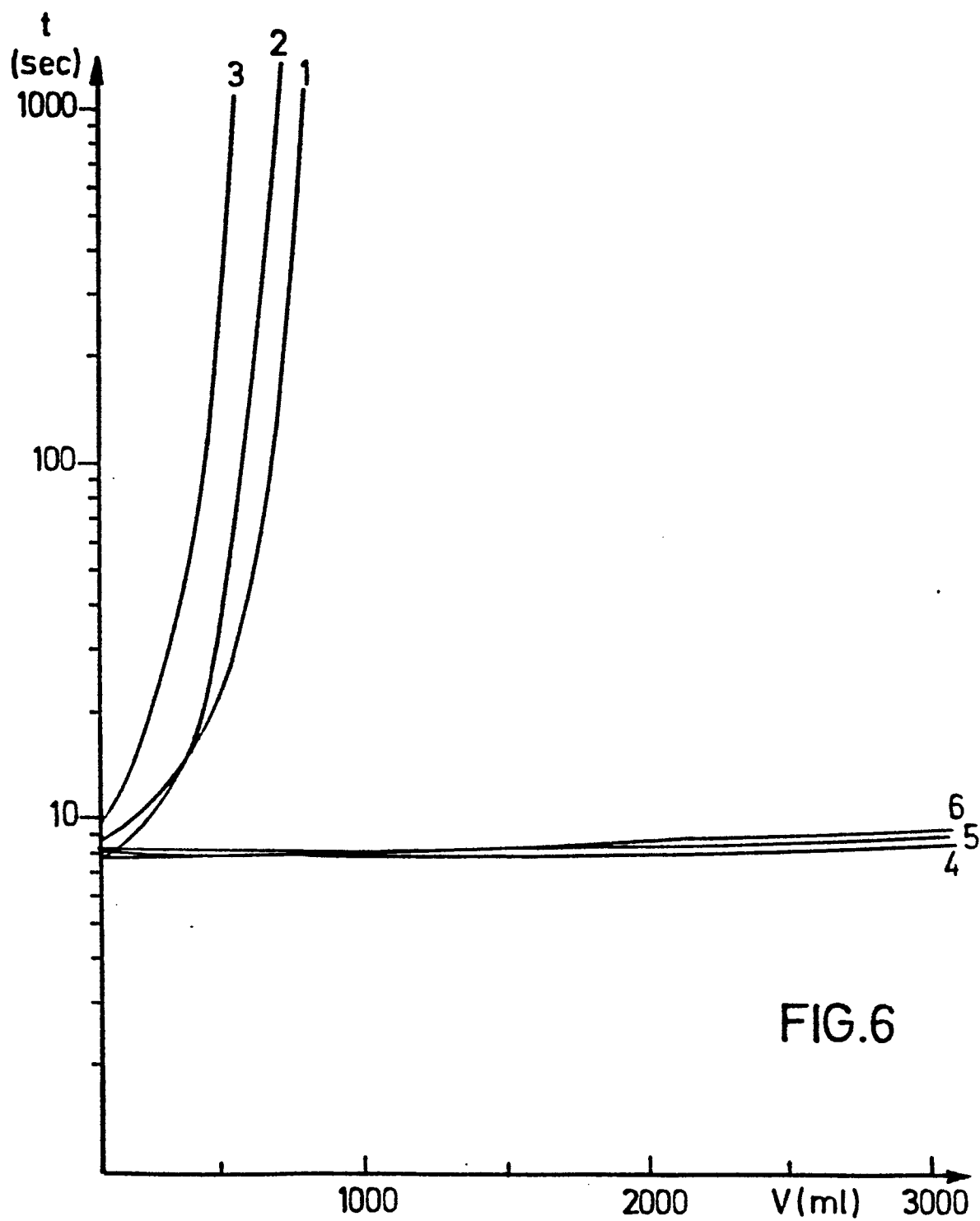
b₁₂

FIG.6

7/12

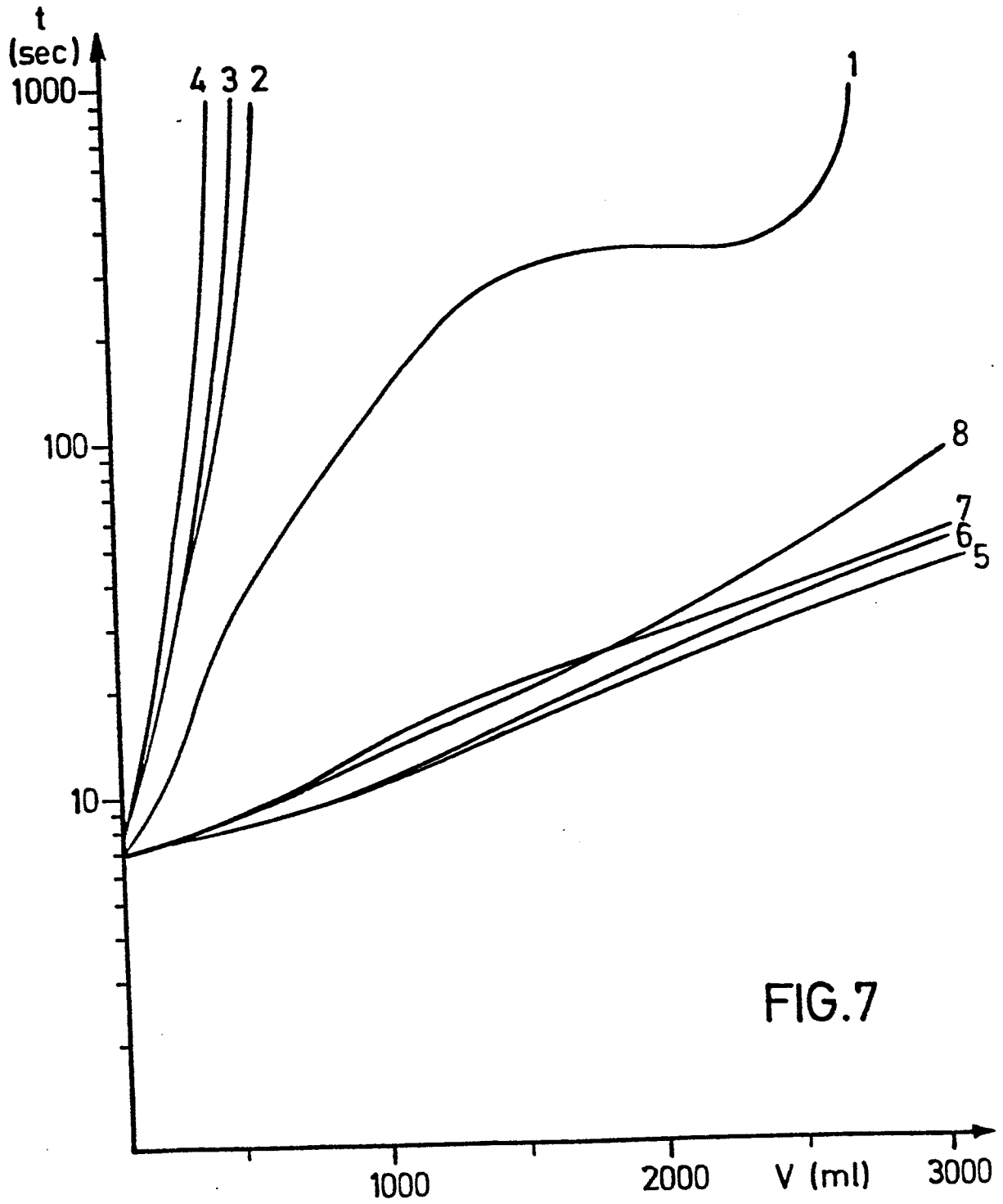


FIG.7

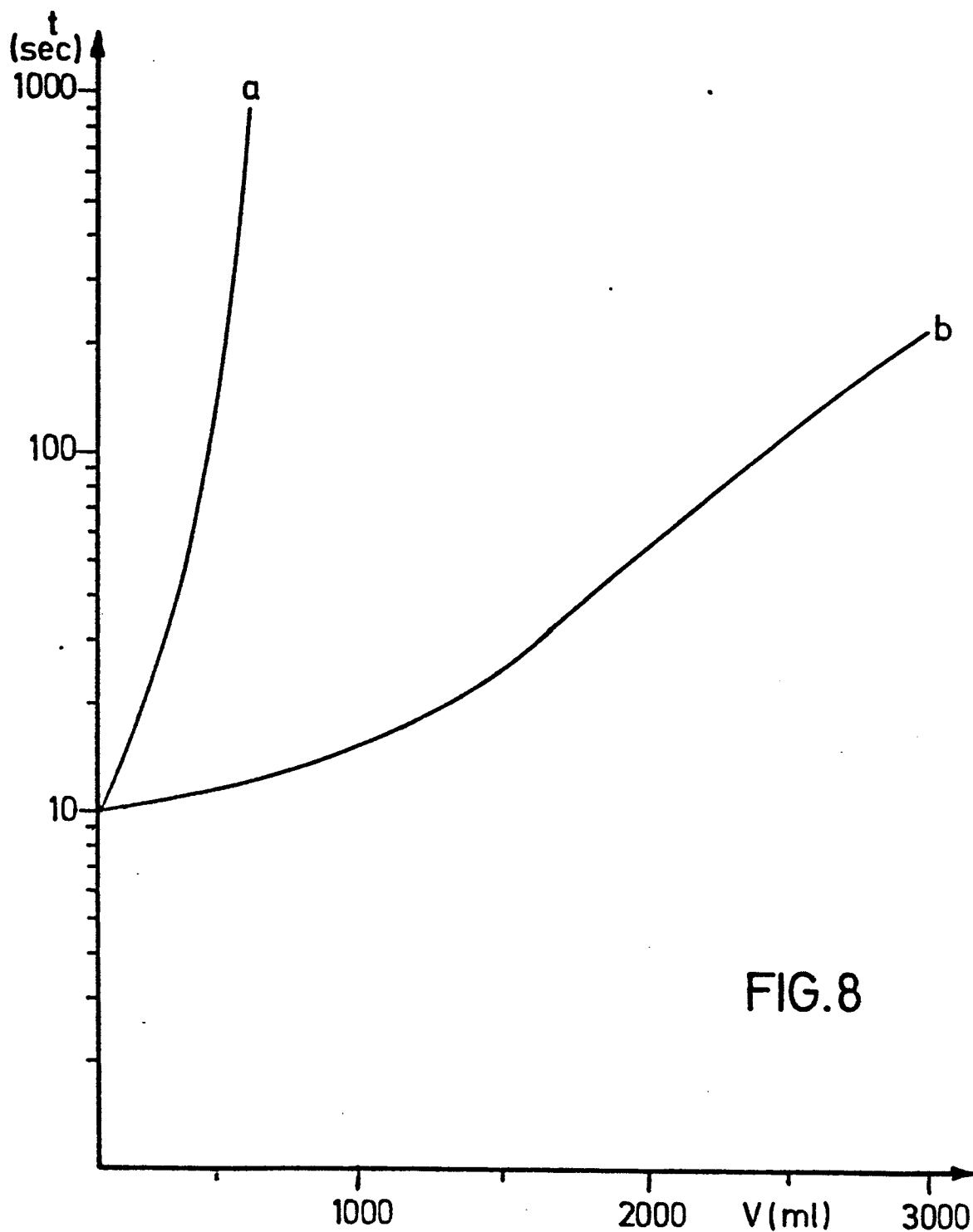
$8/12$ 

FIG.8

9/12

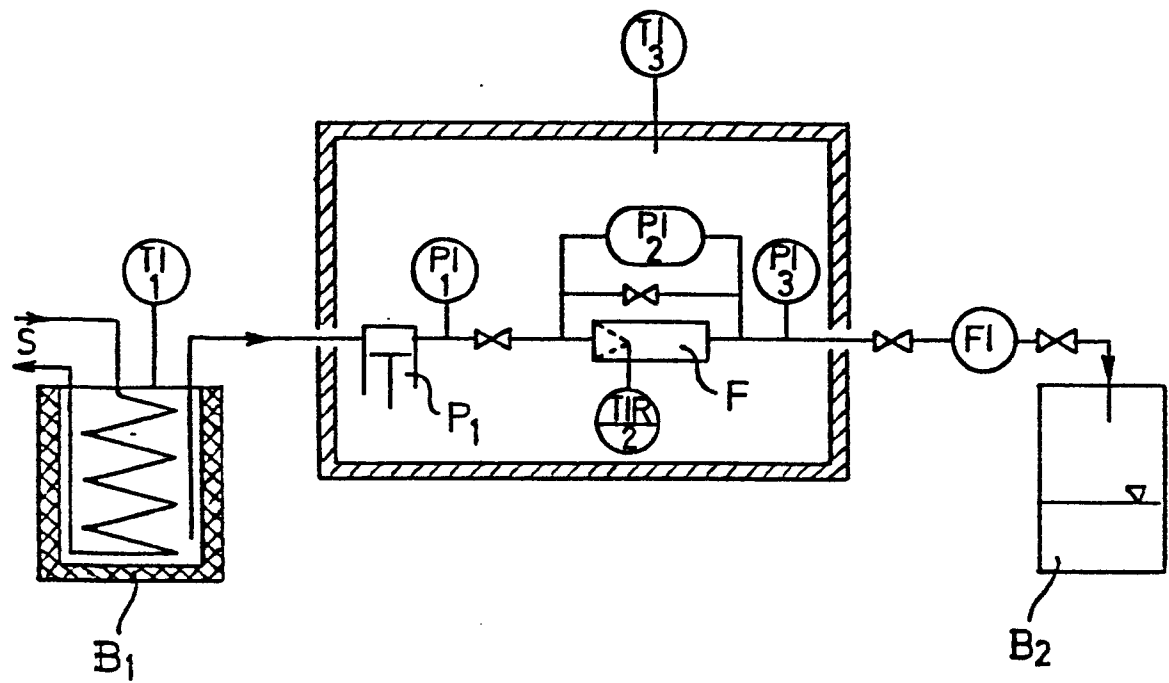


FIG.9

10/12

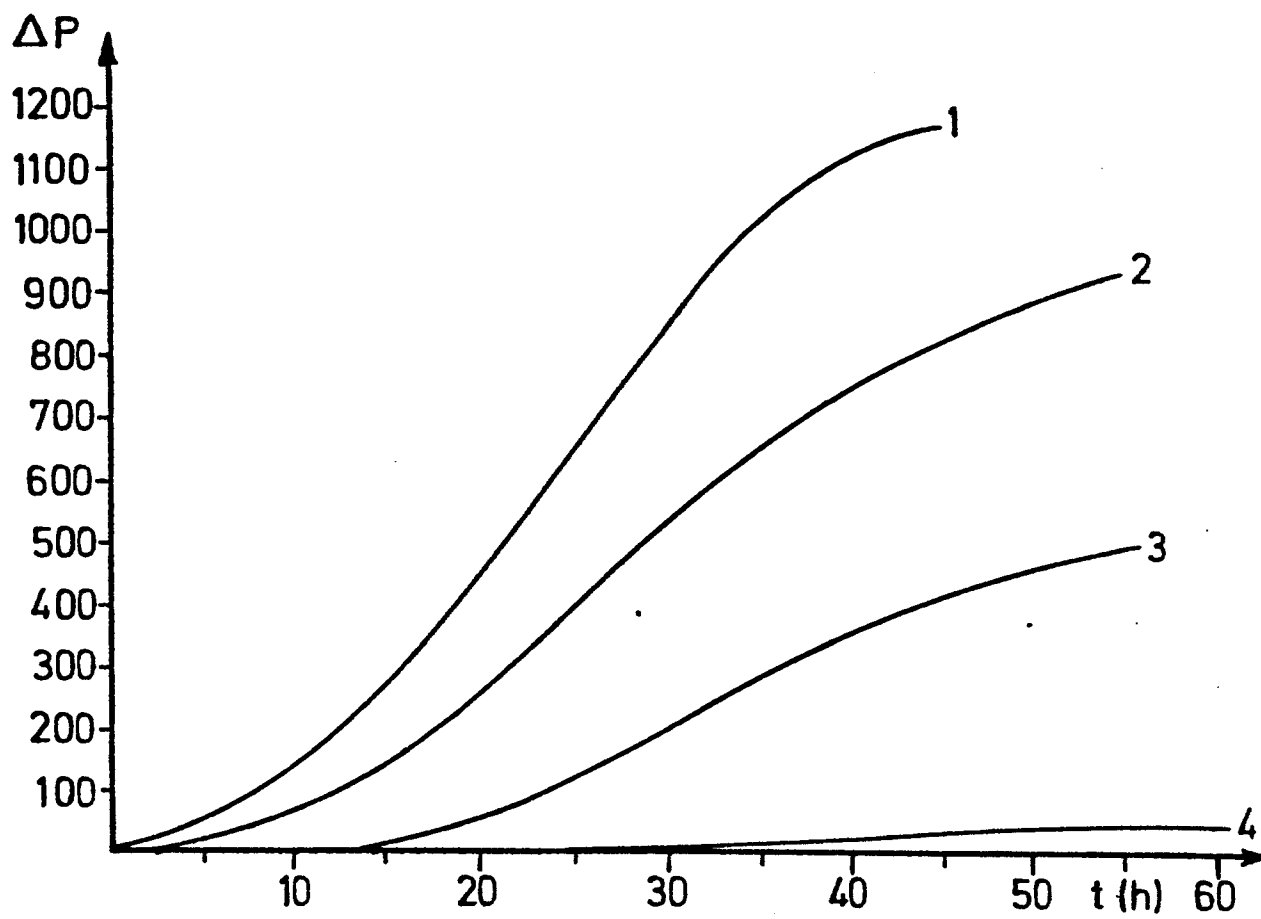


FIG.10

11/12

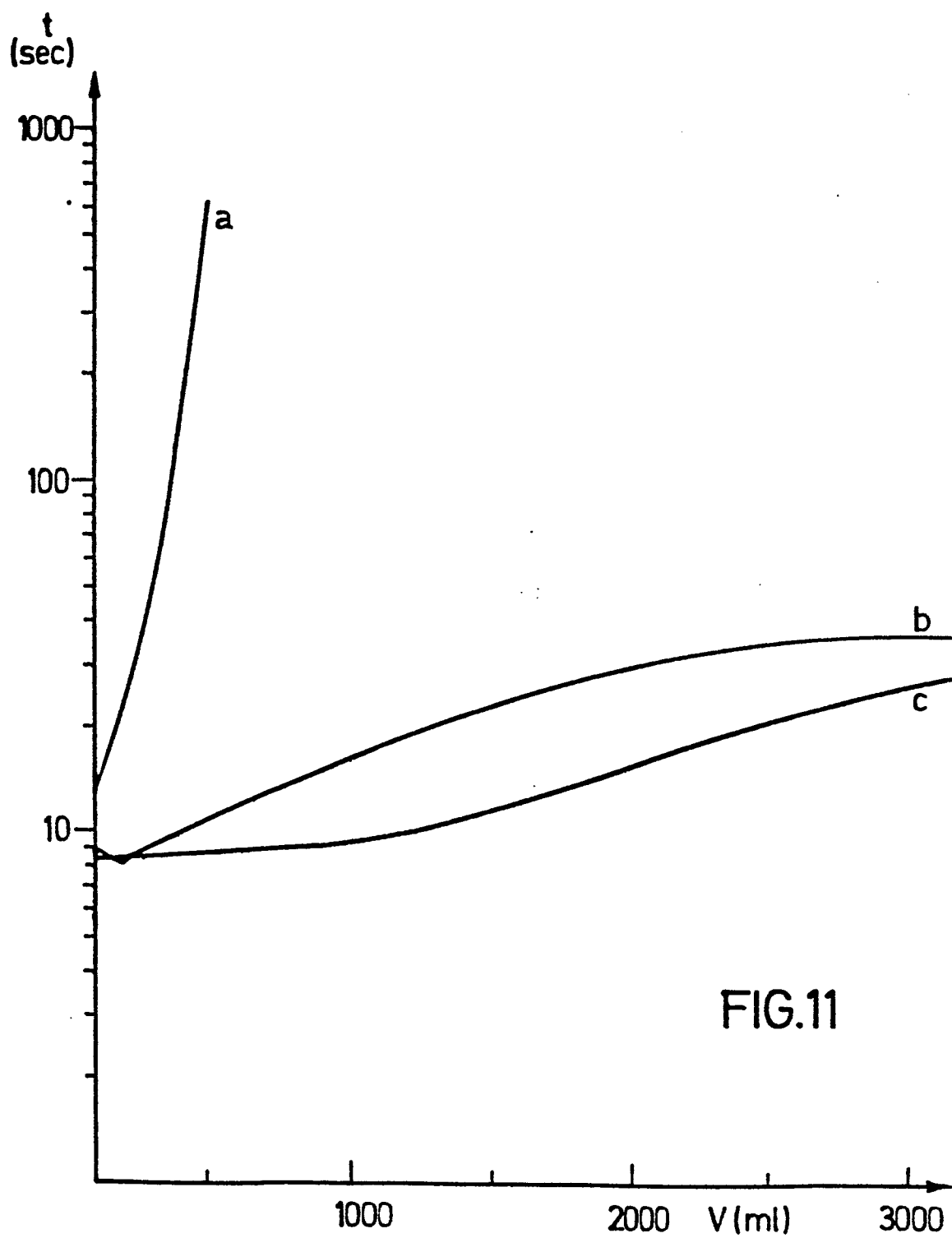
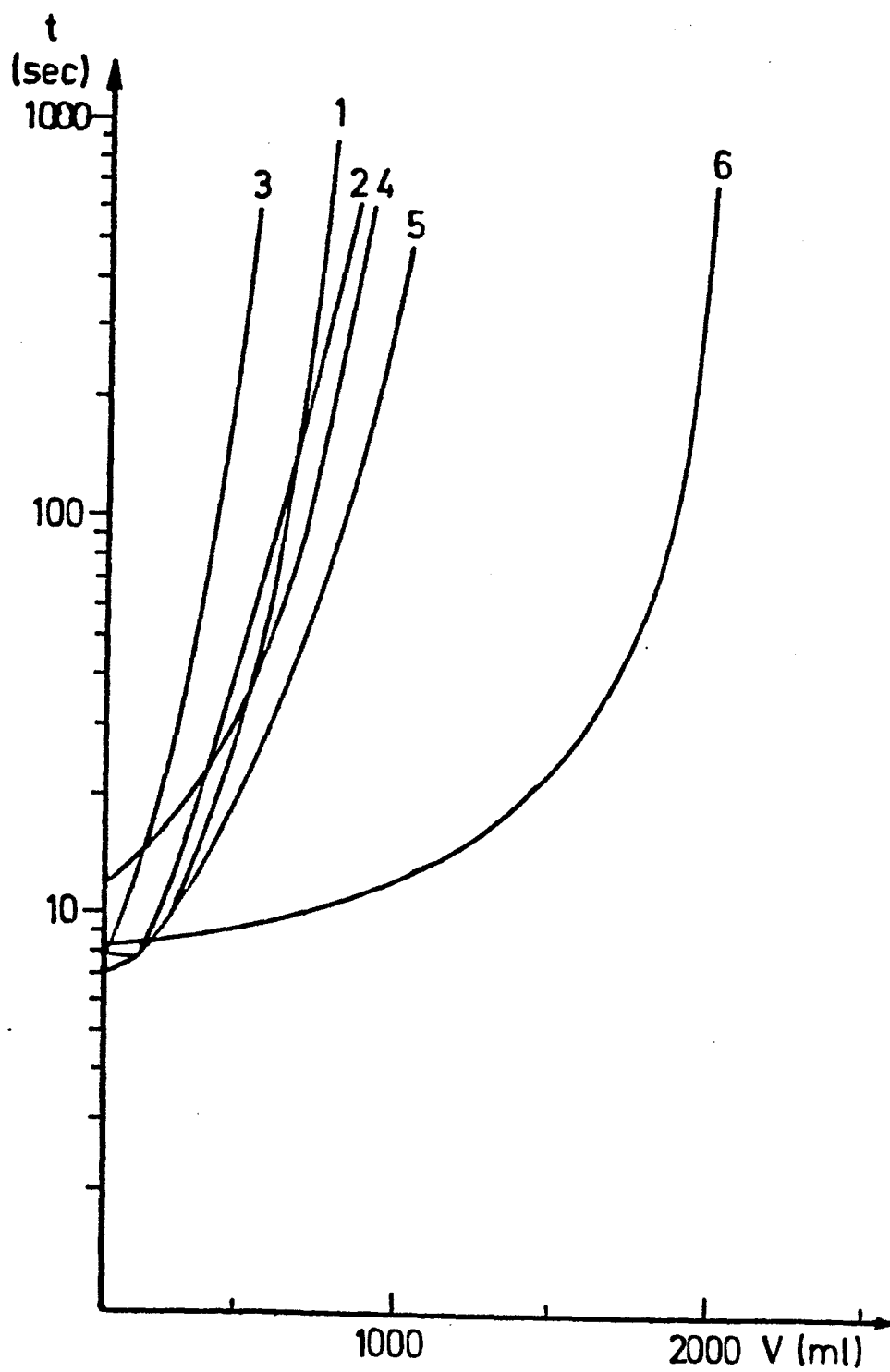


FIG.11

12/12





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 2558

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 344 625</u> (SHELL)		C 10 L 1/18
AD	<u>US - A - 3 627 838</u> (S. ILNYCKY)		
AD	<u>DE - A - 2 515 805</u> (EXXON)		
A	<u>US - A - 3 792 983</u> (N. TUNKEL et al.)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 10 L 1/18
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: nichtschriftliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 05-11-1979	
		Prüfer RO TSAERT	