

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **82102388.4**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 L 1/22**

⑱ Anmeldetag: **23.03.82**

⑳ Priorität: **28.03.81 DE 3112456**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.82 Patentblatt 82/40

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Heier, Karl Heinz, Dr.**
Mailänder Strasse 19
D-6000 Frankfurt am Main 70(DE)

⑦② Erfinder: **Böhm, Roland**
Fischbacher Strasse 29
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦② Erfinder: **Hobes, John Victor, Dr.**
Theodor-Storm-Strasse 4
D-4220 Dinslaken(DE)

⑤④ Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen.

⑤⑦ Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen durch Zusatz eines Copolymers aus 66 bis 99,9 Gew.-% Ethylen und 0,1 bis 40 Gew.-% Vinylsäureamid sowie gegebenenfalls weiteren Comonomeren.

EP 0 061 696 A2

Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen

Es ist bekannt, daß in der Kälte aus Mineralölen, wie zum Beispiel Rohöl, Dieselkraftstoff oder Heizöl das darin enthaltene Paraffin auskristallisiert. Dies führt zu störenden Ablagerungen in den Ölfeldeinrichtungen oder zur Verstopfung von Vorfiltern von Dieselmotoren und Feuerungsanlagen, so daß es in den Wintermonaten zum Ausfall dieser Anlagen kommen kann. Um dies zu vermeiden, setzt man als Mineralöladditive Ethylen-Vinylacetat Copolymerwachse, Ethylen-Acrylsäureester-Copolymere oder Polyisobutylen zu. Diese Produkte haben jedoch nur eine geringe Löslichkeit und sind daher in ihrer Wirksamkeit nicht befriedigend. Es stellte sich daher die Aufgabe, wirksamere Additive zu finden, die ein derartiges Auskristallisieren von Paraffin verhindern und so die Fließfähigkeit von Mineralölen verbessern.

Es wurde nun gefunden, daß man die Fließfähigkeit von Mineralölen verbessern kann, indem man dem Mineralöl ein Vinylsäureamid-Ethylen Copolymerisat zugibt.

Diese Copolymerisate werden erhalten durch Hochdruckpolymerisation in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen bei Drücken von ca. 1000 bis 8000, vorzugsweise 1500 bis 2500 bar, Temperaturen von 100 bis 350, vorzugsweise 200 bis 350°C und einer mittleren Verweilzeit bis maximal 150 Sekunden. Das für die Polymerisation verwendete Ethylen wird in der für Polymerisationsreaktionen üblichen Reinheit von mindestens 99,9 % eingesetzt. Als Vinylsäureamide kommen beispielsweise Vinylformamid, Vinylacetamid, Vinyl-N-methylacetamid und Vinylpropionamid in Frage. Der Anteil des

Vinylsäureamids in dem Copolymeren beträgt 0,1 bis 40 Gew.-% und dementsprechend der Anteil des Ethylens 99,9 bis 60 Gew.-%.

- 5 Vorzugsweise wird Vinyl-N-methylacetamid in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% mit Ethylen mischpolymerisiert.

Daneben kann das Copolymerisat noch bis zu 40 Gew.-% weitere, mit Ethylen copolymerisierbare Monomere enthalten, insbesondere Acrylsäureester und Vinylester wie
10 beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat oder Essigsäurevinylester. Außerdem kommen andere mit Ethylen copolymerisierbare Monomere in Frage wie zum Beispiel C₃- bis C₈-Alkene, Vinyl- und
15 Alkenyläther, Vinyl- und Alkenylalkohole, N-Vinyl- und N-Alkenylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, N-Vinylcaprolactam, Acryl- und Methacrylamide, Acryl- und Methacrylnitrile, Alkenylhalogenide wie Vinylfluorid und Vinylidenfluorid, Vinyl- und Alkenylketone,
20 Vinyl- und Alkenylsulfone und -sulfonate und Styrol. Außer ethylenisch ungesättigten Verbindungen können auch Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid mit einpolymerisiert werden.

- 25 Die Polymerisation erfolgt unter den oben angegebenen Bedingungen in Gegenwart katalytischer Mengen von Radikale bildenden Initiatoren, etwa mit 2 bis 250 Mol-ppm Sauerstoff, bezogen auf das Ethylen. Neben Sauerstoff können als Initiator auch Peroxide wie tert.-Butylperbenzoat
30 Dilauroylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid oder Azo-buttersäuredinitril in Mengen von 2 bis 200 Mol-ppm, bezogen auf Ethylen, verwendet werden. Die Einstellung des Molekulargewichts erfolgt durch Zugabe von Moderatoren in Mengen von 2 bis 25 Vol-% in Abhängigkeit von dem gewünschten Molekulargewicht. Angestrebt werden nieder-
35 molekulare Copolymerisate mit Molgewichten von 500 bis 10 000, bestimmt nach K. Rast, Ber. 550, 1922 S. 1051 u. 3727. Als Moderatoren können dienen aliphatische Alkohole

und Carbonylverbindungen, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff.

- 5 Die so erhaltenen Copolymere aus Ethylen und Vinylsäureamid zeigen eine Verbesserung der Fließeigenschaften bei Mineralölen wie Mitteldestillaten der Rohöldestillation und auch beim Rohöl selbst, weil sie das Kristallwachstum
10 des in der Kälte ausfallenden Paraffins beeinflussen in der Weise, daß die Paraffinkristalle klein bleiben und nicht agglomerieren, so daß sie die Filter passieren können. Man gibt diese Copolymerisate dem Mineralöl normalerweise zu in Form von ca. 40 - 45 %igen Lösungen in einem aromatischen Kohlenwasserstoff. Die Menge an
15 Copolymerisat bezogen auf das Mineralöl soll 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% betragen. Es versteht sich, daß man diese Copolymeren allein oder auch zusammen mit anderen Öladditiven verwenden kann, wie beispielsweise mit anderen Stockpunkterniedrigern oder Entwachshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder
20 Schlamminhibitoren. Darüberhinaus eignen sich die N-Ethylen-Vinylsäureamid-Copolymere auch als Kleber, als Beschichtungsmaterialien, zur Herstellung von Stretch-, Skin- und Schrumpffolien, zum Spritzgießen sowie zur
25 Rohr- und Kabelummantelung.

Beispiel 1:

- Ein Reaktionsgemisch bestehend aus 98,7 Gew.-% Ethylen
30 und 1,3 Gew.-% Vinyl-N-methylacetamid (VIMA) wird auf 2000 bar komprimiert. Die Polymerisation wird mit 30 ppm Butylperoktoat (in Form einer Benzinlösung) initiiert. Die Reaktionstemperatur beträgt 218°C. Der Schmelzindex des erhaltenen Copolymers liegt bei 2,7 g/10 min, die
35 Dichte beträgt 0,927 g/cm³. Es enthält 0,9 Gew.-% VIMA in polymer gebundener Form.

Die mechanischen Werte des Copolymers betragen:

5 Streckspannung: 14 N/mm²
 Reißfestigkeit: 21 N/mm²
 Schlagzugzähigkeit: 1500 mJ/mm²

Beispiel 2:

10 Ein Reaktionsgemisch bestehend aus 94,3 Gew.-% Ethylen
und 5,7 Gew.-% VIMA wird auf 2100 bar verdichtet. Die
Polymerisation wird mit 35 ppm t-Butylperoktoat ini-
15 tiert. Die Reaktionstemperatur beträgt 210°C. Es werden
5,7 Gew.-% VIMA eingebaut. Der Schmelzindex des er-
haltenen Copolymers liegt bei 1,8 g/10 min. die Dichte
beträgt 0,929 g/cm³.

15 Die mechanischen Werte des Copolymers betragen:

 Streckspannung: 11 N/mm²
 Reißfestigkeit: 21 N/mm²
 Schlagzugzähigkeit: 2400 mJ/mm²

20

Beispiel 3:

Ein Reaktionsgemisch bestehend aus 88,8 Gew.-% Ethylen
und 11,2 Gew.-% VIMA wird auf 2100 bar verdichtet und
bei einer Temperatur um 210°C mit Hilfe von 40 ppm Butyl-
25 peroktoat als Initiator polymerisiert. Man erhält ein
Mischpolymerisat mit 10,3 Gew.-% VIMA, einem Schmelz-
index von 4,3 g/10 min und einer Dichte von 0,931 g/cm³.

Die mechanischen Werte des Copolymers betragen:

30 Streckspannung: 11 N/mm²
 Reißfestigkeit: 22 N/mm²
 Schlagzugzähigkeit: 210 mJ/mm²

35 Die Streckspannung und die Reißfestigkeit wurden nach
DIN 53 455 und die Schlagzugzähigkeit nach DIN 53 448
bestimmt.

Beispiel 4:

Ein Mitteldestillat mit Siedebeginn 178°C, 5 % Punkt 201°C, 95 % Punkt 359°C, Siedeende 376°C und Cloudpunkt -1°C wurde versetzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 95 Gew.-% Ethylen und 5 Gew.-% Vinylmethylacetamid mit einer Viskosität von 600 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat zeigte einen CFPP-Wert von -11°C.

10 Beispiel 5:

Ein Mitteldestillat gemäß Beispiel 4 wurde versetzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 70 Gew.-% Ethylen, 25 Gew.-% t-Butylacrylat und 5 Gew.-% Vinylmethylacetamid mit einer Viskosität von 600 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat zeigte einen CFPP-Wert von -13°C.

Beispiel 6:

Ein paraffinreiches Mitteldestillat mit Siedebeginn 172°C, 5 % Punkt 190°C, 95 % Punkt 359°C, Siedeende 384°C und einem Cloudpunkt von + 8°C wurde versetzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 90 Gew.-% Ethylen und 10 Gew.-% Vinylmethylacetamid mit einer Viskosität von 600 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat zeigte einen CFPP-Wert von -6°C.

Beispiel 7:

Ein Mitteldestillat nach Beispiel 6 wurde versetzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 86,8 Gew.-% Ethylen, 6,6 Gew.-% Vinylacetat und 6,6 Gew.-% Vinylmethylacetamid mit einer Viskosität von 600 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat hatte einen CFPP-Wert von -6°C.

35 Beispiel 8:

Ein Mitteldestillat mit Siedebeginn 167°C, 5 % Punkt 175°C, 95 % Punkt 372°C und Cloudpunkt + 5°C wurde ver-

setzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 68 Gew.-% Ethylen und 32 Gew.-% Vinylacetat mit einer Viskosität von 900 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat zeigte einen CFPP-Wert von -8°C .

5

Gibt man zu diesem Mitteldestillat die gleiche Menge eines Copolymers aus 75 Gew.-% Ethylen und 25 Gew.-% Vinylmethylacetamid mit einer Viskosität von 500 mPas so wurde ein CFPP-Wert von -11°C gemessen.

10

Gibt man zu dem Mitteldestillat die gleiche Menge eines Gemischs der zuvor beschriebenen Copolymerisate im Verhältnis 1:1 so erhält man für das Mitteldestillat einen CFPP-Wert von -16°C .

15

Vergleichsbeispiel A

Ein Mitteldestillat gemäß Beispiel 4 wurde versetzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 70 Gew.-% Ethylen und 30 Gew.-% t-Butylacrylat mit einer Viskosität von 600 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat zeigte einen CFPP-Wert von -7°C .

20

Vergleichsbeispiel B

Das Mitteldestillat nach Beispiel 6 wurde versetzt mit 300 ppm einer 45 %igen Lösung in Xylol eines Copolymers aus 85 Gew.-% Ethylen und 15 Gew.-% Vinylacetat mit einer Viskosität von 1500 mPas. Das so behandelte Mitteldestillat zeigte einen CFPP-Wert von $+1^{\circ}\text{C}$.

25

Die Viskosität in den obigen Beispielen wurde bei 140°C im Rotationsviskosimeter (Rotovisko) gemessen. Der CFPP-Wert ist der Kalt-Filterverstopfungspunkt und gibt die Temperatur an, bei der das Öl in der Testapparatur nicht mehr fließt. Dieser Test ist beschrieben in "Journal of the Institute of Petroleum", Bd. 52, Nr. 510, Juni 1966, S. 173 - 185 sowie in DIN 51 428.

35

Das erfindungsgemäß zu verwendende Copolymer bringt nicht nur dann eine wesentliche Verbesserung der Fließeigenschaften bei Mineralölen und Mineralölprodukten mit sich wenn es allein eingesetzt wird, sondern zeigt darüber-

5 hinaus auch einen ausgeprägten synergistischen Effekt bei der Mitverwendung anderer Copolymere als Stockpunkt-

erniedriger. Dies wird aus dem Beispiel 8 deutlich, wo für das Gemisch aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und Ethylen-Vinylmethylacetamid-Copolymer ein deutlich besserer

10 Effekt gemessen wurde als für die gleiche Menge jedes dieser beiden Copolymere allein.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Mineralöl ein Vinylsäureamid-Ethylen-Copolymerisat zugibt.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Mineralöl ein Copolymerisat aus 60 bis 99,9 Gew.-% Ethylen und 0,1 bis 40 Gew.-% Vinylsäureamid zugibt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Mineralöl ein Vinylsäureamid-Ethylen-Copolymerisat zugibt, das zusätzlich bis zu 40 Gew.-% eines mit Ethylen copolymerisierbaren Monomeren enthält.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer dem Mineralöl in einer Menge von 0,001 bis 2 Gew.-% zugibt.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vinylsäureamid-Ethylen-Copolymerisat zusammen mit anderen Copolymerisaten einsetzt.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vinylsäureamid-Ethylen-Copolymerisat zusammen mit einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer einsetzt.