

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 111 883 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
21.08.85

51

Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/18**

21

Anmeldenummer: **83112556.2**

22

Anmeldetag: **14.12.83**

54

Verwendung von Ethylencopolymerisaten als Mineralöladditive.

30

Priorität: **23.12.82 DE 3247753**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.84 Patentblatt 84/26

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.08.85 Patentblatt 85/34

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

56

Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 022 588

73

Patentinhaber: **Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Bruchstrasse 219, D-4200 Oberhausen 13 (DE)**

72

Erfinder: **Hobes, John, Dr. Dipl.-Chem.,
Theodor-Strom-Strasse 4, D-4200 Dinslaken (DE)**
Erfinder: **Heler, Karl Heinz, Dr. Dipl.-Chem., Malländer
Strasse 19, D-6000 Frankfurt 80 (DE)**

74

Vertreter: **Reichelt, Karl-Heinz, Dr., m. Br. Ruhrchemie
Aktiengesellschaft Abt. PLD Postfach 13 01 60,
D-4200 Oberhausen 13 (DE)**

EP O 111 883 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren des Ethylens als Stockpunkterniedriger und Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate der Rohöldestillation.

Die wirtschaftlich wichtigsten Stockpunkterniedriger und Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Estern des Vinylalkohols, insbesondere des Vinylacetats. Derartige Mischpolymerisate und ihre Verwendung sind z. B. in den DE-A-1 914 756 und DE-A-2 515 805 beschrieben. Aus der GB-A-1 235 836 ist es bekannt, Copolymerisate aus Ethylen und Vinylmethylketon als Fließverbesserer zu verwenden.

Die Herstellung der genannten Copolymeren erfolgt im allgemeinen in Autoklaven bei Temperaturen von 80 bis 150°C und Drücken von 50 bis 150 bar mit Peroxiden als Initiatoren und in Gegenwart organischer Lösungsmittel als Reaktionsmedium.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung wachsartiger Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von 500 bis 20 000, die aus mindestens 60 Gew.-% Ethylen-Einheiten, mindestens 1 Gew.-% Alkencarbonsäureester- und/oder Vinylester-Einheiten, und 1 bis 30 Gew.-% Vinylketon-Einheiten sowie untergeordnete Mengen üblicher weiterer, mit Ethylen copolymerisierbarer Monomere bestehen, als Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate der Rohöldestillation. Überraschenderweise hat sich nämlich herausgestellt, daß wachsartige Copolymerisate des Ethylens, die neben Alkencarbonsäureestereinheiten und/oder Vinylester-einheiten auch noch Vinylketoneinheiten enthalten, die Fließfähigkeit sowohl von Mitteldestillaten der Rohöldestillation als auch von Rohölen selbst, gegenüber herkömmlichen Produkten erheblich verbessern. Die Verbesserung der Fließfähigkeit entspricht dabei nicht einer additiven Wirkung des Gehaltes der Ethylenmischpolymeren an Ester- und Vinylketoneinheiten. Es zeigt sich vielmehr, daß sich die Wirkung der Ester- und Vinylketoneinheiten synergistisch verstärkt.

Vorzugsweise enthalten die Copolymerisate 75 bis 94 Gew.-% Ethylen-Einheiten, 5 bis 15 Gew.-% Alkencarbonsäureester-Einheiten und 1 bis 10 Gew.-% Vinylketon-Einheiten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ethylencopolymerisate erfolgt durch Polymerisation des Monomergemisches bei Temperaturen von 100–350°C und Drücken von 1000–8000 bar in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren. Die Polymerisation erfordert nicht die Anwesenheit eines Lösungsmittels als Reaktionsmedium. Man erhält daher unmittelbar lösungsmittelfreie Produkte.

Das als Ausgangsstoff verwendete Ethylen wird in der für Polymerisationsreaktionen üblichen Reinheit von mindestens 99,9% eingesetzt. Als Alkencarbonsäureester können Ester von Alkencarbonsäuren mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit primären, sekundären oder tertiären Alko-

len die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, verwendet werden. Beispiele sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat; besonders geeignet ist Vinylacetat. Als Vinylketone kommen Verbindungen wie Vinylmethylketon, Vinylethylketon, Vinylpropylketon und bevorzugt Vinylmethylketon in Betracht.

Übliche, mit Ethylen copolymerisierbare Monomere, die in den Copolymerisaten zusätzlich enthalten sein können, sind z. B. C₃- bis C₈-Alkene, Vinyl- und Alkenyläther, Vinyl- und Alkenylalkohole, N-Vinyl- und N-Alkenylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, N-Vinylcaprolactam, Acryl- und Methacrylamide, Acryl- und Methacrylnitrile, Vinyl- und Alkenketone, Vinyl- und Alkenylsulfone und -sulfonate, Dicarbonate, Säureanhydride und Styrol.

Die Polymerisation läuft in Gegenwart katalytischer Mengen Radikale bildender Initiatoren, z. B. Sauerstoff, in Mengen von 2 bis 250 Molppm, bezogen auf das zu polymerisierende Ethylen ab. Neben Sauerstoff können als Initiatoren auch Peroxide, wie tert.-Butylperbenzoat, Dialauroylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid oder Azobuttersäuredinitril in Mengen von 2 bis 200 Molppm, bezogen auf das Ethylen, verwendet werden. Die Einstellung der Molekulargewichte erfolgt mit Moderatoren, wie aliphatischen Alkoholen und/oder Carbonylverbindungen, gesättigten, ungesättigten oder chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff. In Abhängigkeit vom gewünschten Molekulargewicht werden sie in Konzentrationen zwischen 2 und 25 Vol.-%, bezogen auf Ethylen, angewandt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate haben Molekulargewichte von 500 bis 20 000, bestimmt nach K. Rast, Ber. 550, 1922.

Die vorstehend beschriebenen Copolymerisate verbessern die Fließeigenschaften von Mineralölen wie Mitteldestillaten der Rohöldestillation und auch von Rohöl selbst. Ihre Wirkung beruht darauf, daß sie das Kristallwachstum des in der Kälte ausfallenden Paraffins in der Weise beeinflussen, daß die Paraffinkristalle klein bleiben und nicht agglomerieren und daher die Filter passieren können. Man setzt diese Copolymerisate dem Mineralöl normalerweise in Form von etwa 40 bis 50%igen Lösungen in einem aromatischen Kohlenwasserstoff zu. Die Copolymerisatmenge bezogen auf das Mineralöl soll 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% betragen. Die Copolymerisate können allein oder auch zusammen mit anderen Stockpunkterniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder Schlamminhibitoren. Darüber hinaus eignen sich die Copolymerisate auch als Kleber, als Beschichtungsmaterialien und zur Abmischung mit Wachsen deren Eigenschaften sie verbessern.

In den folgenden Beispielen wird die Verbesserung der Fließfähigkeit bei Mitteldestillaten

oder Rohöldestillation durch die erfindungsge-
mäßige Verwendung bestimmter Copolymerisate
des Ethylens an Hand des »Kalt-Filter-Verstop-
fungspunkt-Test« (CFPPT) gezeigt. Dieser Test
ist in J. of the Inst. of Petr., Bd. 52, Juni 1966,
S. 173 bis 185 sowie in DIN 51 428 beschrieben.

Vergleichsbeispiel A

Ein paraffinreiches Mitteldestillat mit Siede-
beginn 175°C, 5% Punkt 195°C, 95% Punkt 365°C,
Siedeende 383°C und einem CFPF-Wert von
+5°C wird mit 200 ppm eines Additivs versetzt,
das 48% eines Copolymerwachses aus Ethylen
und 20% Vinylacetat mit einer Viskosität (bei
140°C) von 450 mPas enthält. Das so behandelte
Mitteldestillat hat einen CFPF-Wert von 0°C.

Vergleichsbeispiel B

Wird das Mitteldestillat des Vergleichsbei-
spiels A unter sonst konstanten Bedingungen mit
einem Copolymerwachs aus Ethylen und 22% t-
Butylacrylat, das eine Viskosität (bei 140°C) von
550 mPas aufweist, versetzt, hat das so behan-
delte Mitteldestillat einen CFPF-Wert von +1°C.

Vergleichsbeispiel C

Wird das Mitteldestillat des Vergleichsbei-
spiels A unter sonst konstanten Bedingungen mit
einem Copolymerwachs aus Ethylen und 10%
Methylvinylketon, das eine Viskosität (bei 140°C)
von 500 mPas aufweist, versetzt, so wird ein
CFPF-Wert von +1°C gemessen.

Vergleichsbeispiel D

Ein Mitteldestillat mit Siedebeginn 178°C, 5%
Punkt 201°C, 95% Punkt 359°C, Siedeende 376°C
und CFPF von -4°C wird mit 200 ppm eines Ad-
ditivs versetzt, das 48% eines Copolymerwach-
ses aus Ethylen und 24% Vinylacetat mit einer
Viskosität (bei 140°C) von 1600 mPas enthält. Das
so behandelte Mitteldestillat hat einen CFPF-
Wert von -7°C.

Beispiel 1

Das Mitteldestillat des Vergleichsbeispiels A
wird mit 200 ppm eines Additivs versetzt, das
48% eines Terpolymerwachses aus Ethylen, 19%
Vinylacetat und 1% Methylvinylketon mit einer
Viskosität (bei 140°C) von 440 mPas, enthält. Das
so behandelte Mitteldestillat hat einen CFPF-
Wert von -3°C.

Beispiel 2

Das Mitteldestillat des Vergleichsbeispiels A
wird mit 200 ppm eines Additivs versetzt, das
48% eines Terpolymerwachses aus Ethylen, 15%
t-Butylacrylat und 3% Methylvinylketon mit einer
Viskosität (bei 140°C) von 600 mPas enthält. Das
so behandelte Mitteldestillat hat einen CFPF-

Wert von -4°C.

Beispiel 3

5 Das Mitteldestillat des Vergleichsbeispiels A
wird mit 200 ppm eines Additivs versetzt, das
48% eines Terpolymerwachses aus Ethylen, 15%
Vinylacetat und 5% Methylvinylketon mit einer
Viskosität (bei 140°C) von 1480 mPas enthält. Das
10 so behandelte Mitteldestillat hat einen CFPF-
Wert von -4°C.

Beispiel 4

15 Das Mitteldestillat des Vergleichsbeispiels A
wird mit 200 ppm eines Additivs versetzt, das
48% eines Terpolymerwachses aus Ethylen,
5% Vinylacetat und 10% Vinylmethylketon mit
einer Viskosität (bei 140°C) von 560 mPas ent-
20 hält. Das so behandelte Mitteldestillat hat einen
CFPF-Wert von -6°C.

Beispiel 5

25 Das Mitteldestillat des Vergleichsbeispiels D
wird mit 200 ppm eines Additivs versetzt, das
48% eines Terpolymerwachses aus Ethylen, 10%
Vinylacetat und 10% Methylvinylketon mit einer
Viskosität (bei 140°C) von 1450 mPas, enthält.
30 Das so behandelte Mitteldestillat hat einen
CFPF-Wert von -14°C.

Patentansprüche

- 35 1. Verwendung wachsartiger Copolymerisate
mit einem Molekulargewicht von 500 bis 20 000,
die aus mindestens 60 Gew.-% Ethylen-Einhei-
ten, mindestens 1 Gew.-% Alkencarbonsäure-
40 ester und/oder Vinylester-Einheiten, und 1 bis
30 Gew.-% Vinylketon-Einheiten sowie unter-
geordnete Mengen üblicher weiterer, mit Ethy-
len copolymerisierbarer Monomere bestehen,
als Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestil-
45 late der Rohöldestillation.
2. Verwendung wachsartiger Copolymerisate
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie 75 bis 94 Gew.-% Ethylen-Einheiten enthal-
ten.
- 50 3. Verwendung wachsartiger Copolymerisate
nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, daß sie 5 bis 15 Gew.-% Alkencarbonsäure-
ester-Einheiten enthalten.
- 55 4. Verwendung wachsartiger Copolymerisate
nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß sie 1 bis 10 Gew.-% Vinylketon-Einheiten
enthalten.
5. Verwendung wachsartiger Copolymerisate
nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
60 daß sie als Alkencarbonsäureester-Einheit Ver-
bindungen aus Alkencarbonsäuren mit 3 bis
12 Kohlenstoffatomen und primäre, sekundäre
oder tertiäre Alkohole, mit 1 bis 8 Kohlenstoff-
65 atomen enthalten.
6. Verwendung wachsartiger Copolymerisate

nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Vinylester-Einheit Vinylacetat enthalten.

7. Verwendung wachsartiger Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Vinylketon-Einheit Methylvinylketon enthalten.

Claims

1. The use of waxy copolymerisates with a molecular weight of 500 to 20 000 consisting of at least 60 per cent by weight ethylene units, at least 1 to 40 per cent by weight alkene carboxylic acid ester and/or vinyl ester units and 1 to 30 per cent by weight vinyl ketone units as well as minor amounts of other common monomers which can be copolymerised with ethylene as flow improvers for crude oils and middle distillates from crude oil distillation.

2. The use of waxy copolymerisates according to claim 1, characterized in that they contain 75 to 94 per cent by weight ethylene units.

3. The use of waxy copolymerisates according to claims 1 and 2, characterized in that they contain 5 to 15 per cent by weight alkene carboxylic acid ester units.

4. The use of waxy copolymerisates according to claims 1 to 3, characterized in that they contain 1 to 10 per cent by weight vinyl ketone units.

5. The use of waxy copolymerisates according to claims 1 to 4, characterized in that as alkene carboxylic acid ester units they contain alkene carboxylic acids with 3 to 12 carbon atoms and primary, secondary or tertiary alcohols with 1 to 8 carbon atoms.

6. The use of waxy copolymerisates according to claims 1 to 5, characterized in that as a vinyl ester unit they contain vinyl acetate.

7. The use of waxy copolymerisates according to claims 1 to 6, characterized in that as vinyl ketone units they contain methyl vinyl ketone.

Revendications

1. Utilisation de copolymères cireux d'un poids moléculaire de 500 à 20 000, qui consistent en au moins 60% en poids de motifs éthylène, au moins 1% en poids de motifs esters alcénecarboxyliques et/ou de motifs esters vinyliques et 1 à 30% en poids de motifs vinylcétones ainsi que de faibles quantités d'autres monomères habituels copolymérisables avec l'éthylène, comme agents améliorant la fluidité pour les huiles lourdes et les distillats moyens de la distillation des huiles lourdes.

2. Utilisation de copolymères cireux selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'ils contiennent 75 à 94% en poids de motifs éthylène.

3. Utilisation de copolymères cireux selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'ils contiennent 5 à 15% en poids de motifs esters

alcénecarboxyliques.

4. Utilisation de copolymères cireux selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'ils contiennent 1 à 10% en poids de motifs vinylcétones.

5. Utilisation de copolymères cireux selon les revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'ils contiennent comme motif ester d'acide alcénecarboxylique des composés d'acides alcénecarboxyliques en C₃—C₁₂ et d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires en C₁—C₈.

6. Utilisation de copolymères cireux selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'ils contiennent comme motif ester vinylique de l'acétate de vinyle.

7. Utilisation de copolymères cireux selon les revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'ils contiennent comme motif vinylcétone de la méthylvinylcétone.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65