



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
15.04.92 Patentblatt 92/16

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10L 1/18**

②① Anmeldenummer : **89103385.4**

②② Anmeldetag : **27.02.89**

⑤④ **Verwendung ausgewählter Copolymeren der Acryl- und/oder Methacrylsäureester als Fließverbesserer in paraffinreichen Erdölen und Erdölfractionen (II).**

③⑩ Priorität : **07.03.88 DE 3807395**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
13.09.89 Patentblatt 89/37

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
15.04.92 Patentblatt 92/16

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 264 328
FR-A- 1 258 027

⑦③ Patentinhaber : **Henkel**
Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Ritter, Wolfgang, Dr.**
Am Bandenfeld 74
W-5657 Haan (DE)
Erfinder : **Meyer, Claudia**
Stendalerstrasse 58
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : **Zöllner, Wolfgang**
Ziegeleiweg 49
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : **Herold, Claus-Peter, Dr.**
Ostpreussenstrasse 26
W-4020 Mettmann (DE)
Erfinder : **von Tapavicza, Stephan, Dr.**
Thomas-Mann-Strasse 12
W-4006 Erkrath 12 (DE)

EP 0 332 002 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

Es ist bekannt, die Fließeigenschaften von Rohölen und/oder Erdölfraktionen durch Mitverwendung beschränkter Mengen synthetischer Fließhilfsmittel zu verbessern. Aufgabe dieser Fließhilfsmittel ist bekanntlich die Absenkung der jeweiligen Temperatur unterhalb derer im flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch Festbestandteile - insbesondere höhere Paraffine gegebenenfalls in Kombination mit Asphaltenen oder anderen schwer löslichen Bestandteilen - in solchen Mengen auskristallisieren, daß die Fließfähigkeit der Kohlenwasserstoffgemische nachhaltig beeinträchtigt wird. Der hier angesprochene Temperaturbereich wird durch die bekannten Methoden der Bestimmung von Fließpunkt bzw. Stockpunkt ermittelt. Jedem Rohöl bzw. den daraus gewonnenen Erdölfraktionen kommt aufgrund seiner spezifischen Zusammensetzung ein Eigenfließpunkt zu, der bei vielen Rohölen jedoch so niedrig liegt, daß keine Beeinträchtigung bei der Förderung und beim Pipelinetransport eintritt. Es gibt aber auch eine ganze Reihe von Erdölqualitäten, deren Stockpunkt oberhalb von 10 °C liegt. Schon hier kann für die Praxis die Mitverwendung von Fließhilfsmitteln auf Basis unterschiedlicher synthetischer Homopolymer- und/oder Copolymerarten ratsam sein.

Es besteht ein umfangreicher Stand der Technik zu solchen Hilfsmitteln, die auch als Paraffininhibitoren bezeichnet werden und in der Regel durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die wenigstens teilweise unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffketten mit mindestens 18 C-Atomen enthalten, hergestellt werden. Verwiesen wird beispielsweise auf die DE-AS 22 10 431 sowie die DE-OSen 26 12 757, 22 64 328, 20 62 023, 23 30 232, 19 42 504 und 20 47 448.

Besondere Schwierigkeiten treten für die Praxis dann auf, wenn der Eigenfließpunkt des Rohöls bzw. der zu bearbeitenden Erdölfraktion extrem hohe Werte erreicht, die insbesondere wenigstens 25 °C ausmachen und dabei 30 °C und darüber liegen können. Erdölmaterialien dieser Art neigen schon bei Umgebungstemperatur zu rascher Verfestigung. Werden beispielsweise Pumpvorgänge auch nur kurzfristig unterbrochen oder werden im Transport Temperaturbereiche - beispielsweise durch Leitungen im Meerwasserbereich mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchschritten, so tritt die rasche Verfestigung des Kohlenwasserstoffguts zu einer nicht mehr pumpfähigen Masse und damit die Blockade von Leitungen, Pumpen und dergleichen ein. Erschwert wird der Sachverhalt dadurch, daß zum sicheren Ausschluß von Störungen der geschilderten Art von der Praxis häufig gefordert wird, die Fließpunkte der Öle bzw. Ölfraktionen auf Werte unterhalb 15 °C und insbesondere auf Werte unter 12 °C oder gar unter 10 °C abzusenken. Es leuchtet sofort ein, daß technologische Schwierigkeiten ganz besonderer Art dann vorliegen, wenn es beispielsweise gilt, einen Eigenfließpunkt des Rohöls von etwa 33 °C auf Werte deutlich unterhalb 10 °C abzusenken. Als zusätzliche Schwierigkeit ist dabei zu berücksichtigen, daß die einfache Erhöhung der Zusatzmenge beliebiger Fließpunktverbesserer im allgemeinen nicht zu entsprechend erhöhter Abnahme des Fließpunktes führt. Im einzelnen nicht aufgeklärte Interaktionen zwischen Fließhilfsmittel und den sich verfestigenden Bestandteilen des Rohöls sind wohl etwa im Sinne eines Thresh-hold-Effektes für das angestrebte Ziel verantwortlich zu machen, wobei der bestimmten Konstitution des Fließhilfsmittels entscheidende Bedeutung für seine Wirksamkeit zukommt.

DE-A-2 264 328 beschreibt die Verwendung von Copolymeren aus Acryl und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest als Zuschlagmittel für Rohöle und Erdölfraktionen zur Absenkung deren Fließeigenschaften.

Die Copolymeren der DE-A-2 264 328 weisen offensichtlich keinen Anteil an freier Acrylsäure bzw. Methacrylsäure auf. Im Beispiel 1 der DE-A-2 264 328 werden ausdrücklich äquimolare Mengen an Alkohol und Acrylsäure eingesetzt.

In der DE-PS 30 31 900 werden Mischpolymerisate aus n-Alkylacrylaten mit mindestens 16 C-Atomen im Alkoholrest und Maleinsäureanhydrid mit Molverhältnissen von n-Alkylacrylat zu Maleinsäureanhydrid von 20 1 bis 1 : 10 beschrieben. Verbindungen dieser Art sollen als Kristallisationsinhibitoren für paraffinhaltige Rohöle eingesetzt werden. Zahlenmäßig dargestellte Beispiele betreffen die Verwendung entsprechender Copolymere im Molverhältnis des Acrylsäureesters zum Maleinsäureanhydrid im Bereich von 1 : 1 bis 8 : 1. Überwiegend werden dabei Rohöle mit Eigenstockpunkten unterhalb 20 °C eingesetzt. Eine Wertetabelle beschäftigt sich mit dem India-Rohöl, das bekanntlich ein besonders paraffinreiches Ausgangsmaterial ist (störender Paraffingehalt 15 %) und einen Eigenstockpunkt von 33 °C besitzt. Die optimale Wirksamkeit der in dieser Druckschrift verwendeten Mischpolymerisate bezüglich der Stockpunktniedrigung an diesem Ausgangsmaterial liegt beim Molverhältnis Acrylsäureester/Maleinsäureanhydrid von 4 : 1. Die niedrigsten hier eingestellten Stockpunkte liegen bei 12 °C. Wird der Maleinsäureanhydrid-Anteil im Copolymerisat weiter abgesenkt, dann steigen die Stockpunkte des damit versetzten India-Rohöls bei mengengleicher Zugabe wieder an (vgl. hierzu insbesondere die Tabelle 2 der genannten Literaturstelle).

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht demgegenüber von der Erkenntnis aus, daß eine besonders wirkungsvolle Absenkung der Verfestigungstemperaturen - bestimmt nach den bekannten Methoden der Fließpunkt- und/oder Stockpunktermittlung - sowie eine wirkungsvolle Verbesserung des Fließverhaltens auch

gerade im Temperaturbereich dicht oberhalb der abgesenkten Fließpunkte erhalten werden können, wenn die im nachfolgenden im einzelnen geschilderten Copolymerentypen aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole und freier Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in beschränkten Mengen als Comonomere für den Zweck der Fließpunktabsenkung eingesetzt werden.

5 Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und 0,5 bis 15 Gew.-% -Gew.-% an freier Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Zuschlagmittel für Paraffine sowie gegebenenfalls Asphaltene enthaltende Rohöle und Erdölfractionen zur Absenkung deren Fließ- bzw. Erstarrungspunkt und zur Verbesserung der Fließeigenschaften insbesondere im Temperaturbereich kurz oberhalb
10 des Erstarrungspunktes.

Besonders geeignete Copolymere der genannten Art enthalten zusammen mit den Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte 0,5 bis 15 Gew.-% der genannten freien Säuren, wobei Copolymere der angegebenen Art mit Gehalten an freier Säure im Bereich von etwa 1 bis 10 Gew.-% besonders geeignet sein können. Die wichtigsten Copolymere der erfindungsgemäß eingesetzten Art enthalten Acrylsäure
15 und/oder Methacrylsäure als Comonomere im zuvor dargestellten Copolymeren in Mengen von etwa 1,5 bis 5,0 Gew.-%. Dabei beziehen sich alle diese Gew.-%-Angaben jeweils auf das Copolymergewicht.

Die den Fließpunkt absenkenden und die Fließeigenschaften der behandelten Öle bzw. Ölfractionen verbessernden Zusatzstoffe der Erfindung können ganz allgemein bei Rohölen bzw. Erdölfractionen beliebigen Ursprungs mit Vorteil verwendet werden. Besonders hilfreich ist ihr Einsatz in den eingangs geschilderten Problemfällen der paraffinreichen Rohöle und/oder Erdölfractionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 20 °C und insbesondere oberhalb 25 °C. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer in nur
20 beschränkten Mengen wird es möglich, auch bei diesen Einsatzmaterialien die Fließpunkte auf Werte unterhalb 15 °C und bevorzugt auf Werte unter 10 °C abzusenken. Das ist selbst dann möglich, wenn die Ausgangs- bzw. Eigenfließpunkte der Öle bzw. Ölfractionen bei 30 °C oder auch darüber liegen. Erfindungsgemäß wird es damit möglich, durch Zugabe konventioneller Mengen der Fließpunktverbesserer auch bei extrem paraffinreichen Ausgangsmaterialien auf Fließpunkte im Bereich von etwa 0 bis 8 °C zu kommen. Damit ist die störungsfreie Handhabung auch dieser Rohöle bzw. Ölfractionen unter den normalen Alltagsbedingungen gewährleistet. Insbesondere ist sichergestellt, daß unter Wasser geführte Leitungen, Verteiler und dergleichen störungsfrei betrieben werden können.

30 Besonders geeignet sind für die Lehre der Erfindung geringe Mengen an Acrylsäure und/oder Methacrylsäure enthaltende Copolymere auf Basis von Estern dieser Säuren, die vergleichsweise langkettige Alkoholreste mit bevorzugten Kettenlängen im Bereich von C₁₈ bis C₂₄ aufweisen. Bei diesen Alkoholen bzw. Alkoholresten handelt es sich vorzugsweise überwiegend um entsprechende Verbindungen mit n-Alkylresten. Anteilweise können Alkohole mit höherer Kohlenstoffzahl, insbesondere bis etwa C₃₀ und/oder Alkohole mit
35 niedrigerer Kohlenstoffzahl bis etwa C₁₆ mitverwendet werden. Insbesondere das Lösungsverhalten der Copolymerisate in üblichen Lösungsmitteln, bei spielsweise Toluol und dergleichen, wird durch den Einsatz von entsprechenden Alkoholschnitten bei der Herstellung der Acryl- bzw. Methacrylsäureester und deren nachfolgende Copolymerisation mit den entsprechenden freien Säuren gefördert.

Besondere Bedeutung kommt Fließverbesserern der geschilderten Art zu, die als freie Säure ausschließlich oder überwiegend Acrylsäure enthalten. Ebenso kommt den Estern der Acrylsäure als Comonomerbestandteil besondere Bedeutung im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns zu.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei der Mitverwendung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Comonomere in den erfindungsgemäß eingesetzten Fließpunktverbesserern dann besonders wirkungsvolle Copolymere erhalten werden, wenn vergleichsweise hohe Gehalte an Alkoholresten mit wenigstens 22 C-Atomen in der Acrylat- bzw. Methacrylat-Komponente vorliegen. So kann es im Sinne der Erfindung zweckmäßig
45 sein, Alkoholschnitte für die Herstellung der Acrylatkomponente (n) einzusetzen, deren Gehalt an C₂₂-Alkohol wenigstens etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 35 Gew.-% und insbesondere wenigstens etwa 45 Gew.-% ausmacht. Besonders gute Fließpunktverbesserer werden dann erhalten, wenn diese langkettigen Alkoholkomponenten in den zur Herstellung der (Meth)-Acrylatkomponente eingesetzten Alkoholschnitten oberhalb von 50 Gew.-% liegen.

50 Die hier angegebenen Gewichtsprozent-Zahlen beziehen sich auf den Gehalt an C₂₂-Alkohol - und gegebenenfalls höheren Alkoholen - im Alkoholgemisch, das für die Herstellung der Acrylatkomponenten verwendet worden ist.

Die Anwendungskonzentration der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer liegt im konventionellen Bereich und beträgt bei spielsweise 20 bis 1 000 ppm, wobei Mengen im Bereich von 100 bis 500 ppm bevorzugt werden. Die Fließpunktverbesserer werden dabei zweckmäßigerweise in geeigneten Lösungsmitteln eingesetzt. Einzelheiten hierzu sowie zur Herstellung der Copolymerisate finden sich im einschlägigen Stand der Technik, beispielsweise in der bereits zitierten DE-PS 30 31 900.

Die für die Herstellung der Acrylatkomponenten eingesetzten Alkohole oder Alkoholschnitte können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Alkoholschnitte mit einem überwiegenden Anteil an Komponenten mit wenigstens 22 C-Atomen, gleichzeitig aber auch untergeordneten Mengen an Alkoholkomponenten des Bereichs C₁₆ bis C₂₀, sind die bevorzugten Einsatzmaterialien.

Beispiele

Zur Herstellung der Acrylsäure-Copolymerisate werden die beiden Acrylatestergemische A und B eingesetzt, die sich durch die C-Kettenverteilung des jeweils zur Acrylsäureveresterung eingesetzten Fettalkoholgemisches unterscheiden. Die beiden Acrylattypen kennzeichnen sich dabei wie folgt:

Tabelle 1

		C-Kettenverteilung des Fettalkohols/%			
		C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
20	Acrylat A	16,3	22,9	10,7	46,9
	Acrylat B	1,5	8,6	15,2	68,8

Zur Herstellung der Acrylat/Acrylsäure-Copolymeren werden zwei Verfahrenstypen eingesetzt, das Batch-Verfahren und das Zulaufverfahren.

Versuchsdurchführung beim Batch-Verfahren

Die Monomeren, Initiator und Lösungsmittel werden in einen Dreihalskolben eingewogen.

Bei einer Rührerdrehzahl von 70 Upm wird der Ansatz 10 x 1 min lang evakuiert und das Vakuum jeweils mit 99,999 %igem Stickstoff wieder aufgehoben. Bei einer Rührerdrehzahl von 50 Upm und unter leichtem N₂-Strom wird der Ansatz auf 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Während der gesamten Reaktion wird unter Inertbedingungen gearbeitet. Das Anspringen der Reaktion äußert sich in einem Temperaturanstieg auf 93 bis 96 °C. Der Ansatz wird 3 h bei 90 °C ± 1 °C gehalten. Nach dieser Zeit wird innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt abgefüllt.

Als Lösungsmittel wird hier und im nachfolgenden Zulaufverfahren Toluol eingesetzt. Der eingesetzte Polymerisationsinitiator ist Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril wie nachstehend noch angegeben. Das Mischungsverhältnis von Lösungsmittel zu Monomergemisch beträgt 1 : 1 (Gew.-Teile).

Versuchsdurchführung beim Zulaufverfahren:

Die Monomeren werden im jeweils gewünschten Mischungsverhältnis bei 45 bis 50 °C in Toluol gelöst und die Lösung anschließend auf 25 °C abgekühlt. Auch der Initiator wird in Toluol gelöst eingesetzt. Etwa 20 % der pro Ansatz bestimmten Monomerlösung wird in einem Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wird dreimal mit Stickstoff gespült und unter leichtem N₂-Strom unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Die Initiatorlösung wird jetzt so zudosiert, daß die Gesamtdosierzeit 2,5 h beträgt.

Ca. 20 min nach Beginn der Initiatorzugabe tritt eine Temperaturerhöhung auf. Die Temperatur wird durch Kühlen des Reaktormantels bei 90 ± 3 °C gehalten.

30 min nach Beginn der Initiatorzugabe wird die restliche Monomerlösung so in den Reaktor dosiert, daß die Gesamtdosierzeit 2 h beträgt. Während der gesamten Reaktionszeit wird die Temperatur bei 90 ± 3 °C gehalten. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch weitere 60 min bei der gleichen Temperatur gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt gekühlt und bei 30 °C abgefüllt.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 12 zusammengefaßt. Dabei wird dem jeweiligen Beispiel der Typ des eingesetzten Acrylatmonomeren A bzw. B zugeordnet und der Prozentgehalt (Gew.-%) der Acrylsäure im Monomergemisch zur Herstellung des Fließpunktniedrigers angegeben. In Beispiel 1 ist dabei der Fließverbesserer nach dem Batch-Verfahren und in den Beispielen 2 bis 12 nach dem Zulaufverfahren hergestellt worden.

In den Beispielen 1 und 7 ist als Initiator Azoisobutyronitril, in allen anderen Beispielen als Initiator Dibenzoylperoxid verwendet worden.

Die Tabelle 2 zeigt schließlich die spezifische Viskosität der jeweils hergestellten Copolymerlösungen. Die Viskositätsmessung erfolgt dabei mit einem Ubbelohde-Viskosimeter, Kapillare I, \varnothing 0,63 mm. Die vermessenen Toluollösungen sind dabei 3 %ige Lösungen in Toluol. Die Messung wird bei 20 °C nach einer Temperaturangleichung von 10 min durchgeführt.

Die Tabelle 2 enthält schließlich die Fließpunktwerte (Pourpoint), die bei der Zugabe der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer zu einem India-Crude (Bombay-Rohöl) gemäß der nachfolgenden Arbeitsanweisung erhalten worden sind.

Bestimmung des Pourpoints

Der Pourpoint wurde in Anlehnung an ASTM D 97-66 bzw. DIN 51597 wie folgt bestimmt:

25,0 g Bombay-Rohöl wurden zusammen mit 800 ppm der 50-gewichtsprozentigen Lösung des Fließverbesserers in einem geschlossenen Gefäß 15 min lang auf 50 °C gehalten und dabei 5mal in regelmäßigen Abständen kräftig geschüttelt. Das so gedopte Rohöl wurde rasch in ein zylinderförmiges Glasgefäß mit einem Innendurchmesser von 27 mm umgefüllt und dieses sogleich verschlossene Gefäß ausreichend tief in ein Wasserbad von + 36 °C gehängt.

Nach 30 min wurde das Glas leicht zur Seite geneigt und beobachtet, ob der Inhalt fließend war. Die Probe wurde nun schrittweise um je 3 °C gekühlt und die Prüfprozedur jedesmal vollzogen. Zur Temperatur, bei der der Inhalt auch bei Neigung des Prüfglases um 90 °C nicht mehr floß, wurden 3 °C addiert und diese Temperatur als Pourpoint festgelegt.

Der Pourpoint des unbehandelten Bombay-Rohöls liegt nach dieser Bestimmungsmethode bei 30 °C.

Tabelle 2

Bsp.	Acrylat- typ	Gew.-% Acryl- säure im Copolymeren	spezifische Viskosität	Pourpoint in Bombay-Rohöl (°C)
1	A	2,5	0,54	6
2	A	1,25	0,74	12
3	B	1,25	0,69	9
4	A	2,5	0,93	6
5	A	2,5	0,54	6
6	B	2,5	0,73	6
7	A	2,5	1,1	9
8	A	5	0,61	12
9	B	5	0,58	6
10	A	10	0,64	12
11	A	20	0,37	21
12	A	40	0,30	24

In einer weiteren Untersuchung wird beim Einsatz des Fließpunktverbesserers gemäß Beispiel 6 die Bestimmung der Fließgrenze mit Hilfe des Rotationsviskosimeters CS 100 der Firma Carri-Med Ltd. vorgenommen. In gleicher Weise wird die entsprechende Wirkung eines handelsüblichen Markenproduktes auf Basis von Copolymerisaten langkettiger Acrylate und Pyridin bestimmt. Im einzelnen gilt dabei für diese Versuche das folgende:

10.0 g Bombay Rohöl, das mit a) 300 ppm des 50 %igen Fließverbesserers gemäß Beispiel 6 und in einer zweiten Probe mit b) 300 ppm eines 50 %igen bekannten und in der Praxis eingesetzten Fließverbesserers gedopt worden war, wurden 2 Stunden auf 6 °C gekühlt und sodann die Fließgrenze mit folgendem Ergebnis bestimmt:

5

	erfindungsgemäß	Marktprodukt
Fließgrenze nach		
2 Stunden		
bei 6 °C in $N \cdot m^{-2}$	37	1769

10

15

Wurden die gedopten Rohöle statt 2 Stunden nun 72 Stunden auf 6 °C gehalten, betrug die Fließgrenze beim erfindungsgemäßen Material $99 N \cdot m^{-2}$ und beim Markenprodukt $1990 N \cdot m^{-2}$.

Daraus ist der technische Vorteil des erfindungsgemäßen Fließverbesserers zu ersehen. Der Pumpendruck, der zum Anfahren einer mit ausgekühltem Rohöl gefüllten Pipeline aufgebracht werden muß, beträgt bei dem ebenfalls geprüften Marktprodukt nach 2 Stunden das 48-fache und nach 72 Stunden Kühlzeit immer noch das 20-fache des Arbeitens nach der Lehre der Erfindung.

20

Patentansprüche

25

1. Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und 0,5 bis 15 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf Copolymergewicht - an freier Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Zuschlagmittel für Paraffine und/oder Asphaltene enthaltende Rohöle und Erdölfractionen zur Absenkung deren Fließ- bzw. Erstarrungspunkt und Verbesserung der Fließeigenschaften, insbesondere im Temperaturbereich kurz oberhalb des Erstarrungspunkts.

30

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere der angegebenen Art mit Gehalten an freier Säure im Bereich von etwa 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von etwa 1,5 bis 5 Gew.-% - bezogen jeweils auf Copolymergewicht - verwendet werden.

35

3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fließverbesserer in paraffinreichen Ölen bzw. Ölfractionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 20 °C, insbesondere oberhalb 25 °C zum Einsatz kommen und daß bevorzugt dabei die Fließpunkte auf Werte unterhalb 15 °C, insbesondere unter 10 °C abgesenkt werden.

40

4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere auf Basis von Estern aus Alkoholen bzw. Alkoholschnitten mit überwiegend 18 bis 24 C-Atomen verwendet werden, wobei entsprechende Alkoholschnitte bevorzugt sind, deren Gehalt an C_{22} - und höheren Alkoholen wenigstens etwa 25 Gew.-%, bevorzugt wenigstens etwa 35 Gew.-% und insbesondere wenigstens etwa 45 Gew.-% ausmacht.

5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere aus Estern der Acrylsäure mit höheren Alkoholen bzw. Alkoholschnitten der angegebenen Art und freier Acrylsäure zum Einsatz kommen.

45

6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, 1 000 ppm - und dabei bevorzugt in Lösungsmitteln gelöst - zum Einsatz kommen.

Claims

50

1. The use of copolymers of acrylic and/or methacrylic acid esters of higher alcohols or alcohol cuts containing at least 16 carbon atoms in the alcohol radical and 0.5 to 15% by weight (based on the weight of the copolymer) of free acrylic acid and/or methacrylic acid as additives for crude oils and petroleum fractions containing paraffins and/or asphaltenes for reducing their flow point or solidification point and improving their flow properties, particularly at temperatures just above the solidification point.

55

2. The use claimed in claim 1, characterized in that copolymers of the type mentioned containing about 1 to 10% by weight and preferably about 1.5 to 5% by weight, based on the weight of the copolymer, of free acid are used.

3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that the flow promoters are used in paraffin-rich oils or oil fractions having natural flow points above 20°C and, more particularly, above 25°C and in that the flow points are preferably lowered to values below 15°C and, more particularly, below 10°C.

5 4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that copolymers based on esters of alcohols or alcohol cuts predominantly containing 18 to 24 carbon atoms are used, corresponding alcohol cuts containing at least about 25% by weight, preferably at least about 35% by weight and, more preferably, at least about 45% by weight C₂₂ and higher alcohols preferably being used.

5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that copolymers of esters of acrylic acid with higher alcohols or alcohol cuts of the type mentioned and free acrylic acid are used.

10 6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that the flow promoters are used in quantities of from about 20 to 1,000 ppm, preferably in solution in solvents.

Revendications

15

1. Utilisation de copolymères à base d'esters d'acide acrylique et/ou d'acides méthacryliques et d'alcools supérieurs ou de coupes d'alcools ayant au moins 16 atomes de C dans le radical alcool et de 0,5 à 15 % en, poids - rapporté au poids de copolymère - en acide acrylique libre et/ou acide méthacrylique en tant qu'agent d'addition pour des huiles brutes ou des fractions pétrolières contenant des paraffines et/ou de l'asphaltine, en vue de l'abaissement de leur point de solidification ou d'écoulement et de l'amélioration des propriétés d'écoulement, en particulier dans une zone de températures un peu au-dessus du point de solidification.

20

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les copolymères du type indiqué avec des teneurs en acides libres dans la zone d'environ 1 à 10 % en poids, de préférence dans la zone de 1,5 à 5 % en poids, rapporté au poids de copolymère, sont utilisés.

25

3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les agents améliorant l'écoulement dans des huiles ou des fractions d'huile riches en paraffines avec des points d'écoulement particuliers au-dessus de 20 °C, en particulier au-dessus de 25 °C entrent en action et en ce que de préférence avec cela les points d'écoulement sont abaissés à des valeurs en-dessous de 15 °C, en particulier en-dessous de 10 °C.

30

4. Utilisation selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que des copolymères à base d'esters d'alcools ou de coupes d'alcools ayant principalement 18 à 24 atomes de Carbone sont utilisés, dans lesquels les coupes d'alcool correspondantes sont de préférence des coupes dont la teneur en alcool en C₂₂ et supérieurs, constitue au moins environ 25 % en poids, de préférence au moins environ 35 % en poids et en particulier au moins environ 45 % en poids.

35

5. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre des copolymères à base d'esters d'acide acrylique avec des alcools ou des coupes d'alcools supérieurs du type mentionné et d'acide acrylique libre.

6. Utilisation selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre les agents qui améliorent l'écoulement en quantités qui vont d'environ 20 à 1000 ppm et pour cela de préférence dissout dans des solvants.

40

45

50

55