

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **89109550.7**

⑤① Int. Cl. 4: **C10L 1/18**

㉔ Anmeldetag: **26.05.89**

③① Priorität: **31.05.88 DE 3818438**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.89 Patentblatt 89/49

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

⑦① Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
D-6100 Darmstadt(DE)

⑦② Erfinder: **Müller, Michael, Dr.**
Starkenburgring 28
D-6146 Alsbach-Hähnlein(DE)
Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**
Meissnerweg 53
D-6100 Darmstadt-Neu-Kranichstein(DE)
Erfinder: **Grünig, Heinz, Dr.**
Kirchstrasse 9
D-6102 Pfungstadt(DE)

⑤④ **Mineralöle mit verbessertem Fließverhalten.**

⑤⑦ Paraffinhaltige Mineralöle aus der Gruppe der Rohöle, Vakuumgasöle und Rückstandsöle, die verbesserte Fließeigenschaften besitzen, wobei den Mineralölen gemeinsam ist, daß der Beginn der Paraffinkristallisation bei einer Temperatur kleiner/gleich 30 Grad C liegt und daß sie einen Gehalt von 1 - 10 000 ppm mindestens eines Polymeren P, ausgewählt aus der Klasse der Polyalkyl(meth)acrylate oder der Polydialkylfumarate besitzen, deren Kristallisationsbeginn unterhalb 15 Grad C liegt.

EP 0 344 644 A2

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mineralöle, insbesondere Rohöle, Vakuumgasöle oder Rückstandsöle mit verbessertem Fließverhalten.

5 Stand der Technik

Das Kälteverhalten von Erdölen und Erdölprodukten wird entscheidend durch die darin enthaltenen Paraffine beeinflusst. Die Paraffine kristallisieren beim Abkühlen aus. Dadurch wird die Fließfähigkeit der Öle herabgesetzt bzw. ganz verhindert. Die Paraffine gehen im allgemeinen beim Erwärmen wieder in der
 10 Ölmatrix in Lösung. Zur Verbesserung der Tieftemperatur-Fließ Eigenschaften bietet sich die Entparaffinierung der Öle an. Die Technik hat ferner Additive, sogenannte "Pour-Erniedriger", entwickelt, die den "Pour Point" (= Temperatur, bei der das Öl gerade noch fließt, vgl. DIN 51 597) bereits in Konzentrationen zwischen 0,55 und 1 Gew.-% wirksam herabsetzen. Deren Wirkweise wurde mit etwa folgender Modellvorstellung gedeutet: Paraffin-ähnliche Verbindungen werden in die wachsenden Paraffinkristallflächen eingebaut und verhindern so das Weiterwachsen der Kristalle und die Bildung ausgedehnter Kristallverbände.
 15 Empirisch gesehen scheint die Wirkungsweise derartiger Pour-Point-Verbesserer an das Vorhandensein bestimmter Strukturelemente gebunden zu sein, nämlich hinreichend langer Alkylgruppen, um von der Keimbildung ab in die wachsenden Paraffinkristalle eingebaut zu werden sowie die Anwesenheit von Seitenketten bzw. Seitengruppen in größeren Abständen um das Kristallwachstum zu stören. (Vgl. Ullmanns
 20 Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 20, Verlag Chemie 1981, S. 548 ff).

In der Praxis haben neben Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA-Copolymere) und langkettigen Polyalkylfumaraten hauptsächlich Polyalkylacrylate mit C₁₈-C₂₄-Alkylresten Anwendung als Rohölfließverbesserer gefunden.

Am Anfang der Entwicklung dürfte dabei die Lehre der DE-A 17 70 695 aus dem Jahre 1959 gestanden
 25 haben, welche die Verwendung langkettiger (C>12) Polyalkyl(meth)acrylate als Rohölfließverbesserer empfiehlt.

Aufgabe und Lösung

30

Die Verknappung der Ressourcen führt dazu, daß zunehmend Ölvorkommen ausgebeutet werden, deren Verarbeitung größere technologische Probleme aufwirft als noch vor einigen Jahren oder Jahrzehnten. Teilweise hängen diese Probleme mit dem insgesamt höheren aber unter sich differierenden Paraffingehalt der einzelnen Rohölprovenienzen zusammen. Es erweist sich daher als zunehmend schwieriger,
 35 Additive zur Verfügung zu stellen, die bei wenigstens einer repräsentativen Mehrheit der Vorkommen die Eigenschaften der Rohöle im gewünschten Sinne steuern. Diese Additive sollten nach Möglichkeit kostengünstig herzustellen und im Rahmen der üblichen Technologien anwendbar sein. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Fließverbesserer für Rohöle im weitesten Sinne, für Vakuumgasöle oder Rückstandsöle zur Verfügung zu stellen, die in Relation zu bestimmten Kenn-Daten dieser Öle
 40 die Anforderungen an Fließverbesserer für eben diese Öle zuverlässig erfüllen. Als eine solche Kenn-date wurde der temperaturabhängige Beginn der Paraffin-Kristallisation in den Ölen erkannt. (Zu den Bestimmungsmethoden vgl. A. Ecker in "Erdöl und Kohle" Bd. 38 (6) 281 (1985); A. Ecker, Erdöl, Erdgas 101, 154 (1985); C.S. Moynihan et al. Thermochimica Acta 52, 131 (1982). R.L. Blaine, NGLI-Spokesman, June 1976).

Die in den Ölen enthaltenen Paraffine kristallisieren beim Abkühlen unter Wärmefreisetzung aus. Die freigesetzte Wärme kann mittels Differentialthermoanalyse (DTA) bzw. vorzugsweise Differential Scanning Calorimetry (DSC) als exothermer Peak erfasst und damit der Beginn der Paraffinkristallisation einwandfrei bestimmt werden, während die auf visueller Beobachtung basierenden Bestimmungen des "Wax Appearance Point" oder des "Cloud Point" bei dunklen Produkten und bei Rückständen gemeinhin versagen. Es
 50 wurde nun gefunden, daß Mineralöle aus der Gruppe der Rohöle, Vakuumgasöle und Rückstandsöle, bei denen der Beginn der Paraffinkristallisation bei einer Temperatur kleiner/gleich 30 Grad C liegt und die einen Gehalt von 1 - 10 000 ppm mindestens eines Polymerisats P - ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkyl(meth)acrylate oder der Polydialkylfumarate - deren Kristallisationsbeginn - gemessen als Cloud Point einer 0,1 %-igen Lösung (Gew.-%) des Polyalkyl(meth)acrylats bzw. Polydialkylfumarats in Isooctan nach DIN 51 597 bzw. ASTM D 97-66 unterhalb 15 Grad C liegt, besitzen, verbesserte, den Forderungen

der Technik in der Regel genügende Eigenschaften, insbesondere ein verbessertes Fließverhalten aufweisen.

Die Bestimmung des Beginns der Paraffinkristallisation der Mineralöle wird im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung zweckmäßig mittels "Differential Scanning Calorimetry (DSC)" vorgenommen.

5 (Vgl. oben "Zu den Bestimmungsmethoden")

Die angewendete Standardbedingung, unter welcher der Beginn der Paraffinkristallisation bei ≤ 30 Grad C festgelegt wurde ist eine Abkühlrate der Ölprobe von 10°K/min .

Zur Festlegung des Beginns der Kristallisation der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyalkyl(meth)acrylate P-I bzw. der Polyalkyldifumarate P-II wird definitionsgemäß die Bestimmung des Cloud Point einer
10 0,1 %-igen Lösung (Gew.-%) des Polymeren in Isooctan nach DIN 51 597 herangezogen.

Die Polyalkyl(meth)acrylate bzw. Polydialkylfumarate P.

15 Die erfindungsgemäß zur verwendenden Polyalkyl(meth)acrylate P-I unterscheiden sich aufgrund der getroffenen Definition von den gebräuchlichen Polyalkylacrylaten des Standes der Technik (s. oben) mit C_{18} - C_{24} -Alkylresten deren Assoziationstemperatur (Kristallisationsbeginn) bei ca. 20°C liegt. Die erfindungsgemäß geforderten Polyalkyl(meth)acrylate mit einer Assoziationstemperatur $< 15^\circ\text{C}$ stellen Polymerisate von Estern der Acryl- bzw. der Methacrylsäure mit längerkettigen Alkanolen (ab C_8 und bis
20 C_{40}) also auch solche mit C_{16} - C_{24} -Alkylresten dar, wobei aber die Auswahl so getroffen wird, daß besagtes Kriterium der Assoziationstemperatur erfüllt wird. Dabei kann von folgenden Auswahlkriterien Gebrauch gemacht werden:

- Polymerisation oder Copolymerisation von Estern der Acrylsäure mit Alkylresten < 18 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen.

25 - Polymerisation oder Copolymerisation von Estern der Methacrylsäure anstatt der Acrylsäure, insbesondere mit C_{12} - C_{40} -Alkylresten.

- Copolymerisation mit Monomeren, die nicht zur Seitenkettenkristallisation befähigt sind, insbesondere mit Alkylresten $< \text{C}_{10}$ oder verzweigten Alkylresten mit C_3 bis C_{40} .

Beispielsweise erfüllen folgende Polymertypen die besagte Bedingung:

30 Polytaigfettacrylat (C_{16} - C_{18} -Alkylacrylat) = P-I-1

Polybehenylmethacrylat (C_{18} - C_{24} -Alkylmethacrylat) = P-I-2

Copolymerisat aus Behenylacrylat (C_{18} - C_{24} -Alkylacrylat) und Isodecylacrylat = P-I-3.

Die Molgewichte der Polymerisate P-I bzw. P-II liegen im allgemeinen im Bereich 5 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 500 000. Im allgemeinen wird die Einhaltung des Molgewichtsbereichs durch die

35 Verwendung an sich bekannter Regler, beispielsweise vom Typ der Schwefelregler sichergestellt. (Vgl. Th. Völker, H. Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967). Besonders genannt seien Mercaptane wie Dodecylmercaptan in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren. Die Bestimmung der Molgewichte geschieht mittels Gelpermeationschromatographie, mit Polymethylmethacrylat als Eichsubstanz (vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 18, pg. 209
40 749, J. Wiley 1982).

Die ebenfalls erfindungsgemäß zu verwendenden Polydialkylfumarate P-II entsprechen von der Herstellung und dem Molekulargewicht her den im Stand der Technik verwendeten (vgl. T. Otsu et al., Mem.Fac.Eng., Osaka, City Univ. 23, 79-91 (1982); Y. Murata et al., Chem.Econ., Eng. Rev. 17 (10) 18-22 (1985).

45 Die Alkylreste entsprechen den für die (Meth)acrylsäureestern gebräuchlichen, d.h. solchen mit bis zu 40 C-Atomen, vorzugsweise 8 - 40 C-Atomen, insbesondere 18 - 40 C-Atomen.

Die Ausgangsmomeren sind an sich bekannt bzw. sie können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Umesterung niederer (Meth)acrylate wie z.B. des Methyl- oder Ethylesters mit den höheren Alkoholen hergestellt werden. Die Herstellung der Polymeren kann im Anschluß an die radikalischen Polymerisations-

50 verfahren des Standes der Technik durchgeführt werden. (Vgl. H. Rauch-Puntigam, TH. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin 1967). Als Polymerisationsmedium empfiehlt sich ein inertes Medium vorzugsweise vom Typ der Mineralöle selbst, beispielsweise 100 N-Öl.

Als Reaktionsgefäße kommen die gewöhnlich verwendeten, die zweckmäßig mit Rührer, Heizvorrichtung, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung ausgestattet sind, in Frage; vorzugsweise arbeitet man unter einem inerten Gas wie z.B. Kohlendioxid. Ferner bedient man sich der üblichen Radikal-Initiatoren
55 vorzugsweise Perester, Peroxide oder Azoverbindungen, beispielsweise tert. Butylperbenzoat, tert. Butylperpivalat in den üblichen Konzentrationen beispielsweise 0,1 - 5 Gew.-% vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren. Im allgemeinen wird das Verfahren bei erhöhter Tempera-

5 tur vorzugsweise ab 60 Grad C, insbesondere bei 70 ± 5 begonnen, worauf Initiator zugesetzt wird und die Temperatur eine Spitze erreicht, die oberhalb 80 Grad C, beispielsweise 140 ± 10 Grad C liegen kann. Gegebenenfalls kann durch Erwärmen und/oder Initiatorzugabe ein für die Nachpolymerisation geeigneter Temperaturbereich erreicht werden. Im allgemeinen ist die Polymerisation innerhalb von ca. 5 Stunden abgeschlossen.

Die Mineralöle

10 Bei den Mineralölen bzw. Mineralölprodukten, deren Eigenschaften, insbesondere deren temperaturabhängiges Fließverhalten durch die vorliegende Erfindung verbessert wird, handelt es sich definitionsgemäß um solche bei denen der Beginn der Paraffinkristallisation bei einer Temperatur kleiner/gleich 30 Grad C liegt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung seien unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Mineralölen
15 verstanden z.B.:

- Roherdöle
- Vakuumgasöle mit einer Siedelage 320 bis 500 Grad C bei Normaldruck (True Boiling Point)
- Rückstandsöle (Destillationsrückstände, die über 350 Grad C destillieren würden).

(Vgl. Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 5, 4. Auflage, Carl Hanser Verlag, München 1981).

20 Es sind also demnach nicht umfasst: Mineralöle bzw. Erdölprodukte mit einem Beginn der Paraffinkristallisation bei einer Temperatur größer 30 Grad C.

Das Einsetzen der Paraffinkristallisation (CP) in Abhängigkeit von der Temperatur ist für die Mineralölprovenienzen bzw. die infrage kommenden Erdölprodukte eine wichtige Kenngröße, deren Bestimmung der Fachmann routinemäßig durchführt. Das bevorzugte Bestimmungsverfahren ist - wie bereits erwähnt - die
25 DSC.

Definitionsgemäß beträgt der Gehalt der Mineralöle an den Polymerisaten P 1 - 10 000, vorzugsweise 50 bis 2 000 ppm, in Anpassung an die Provenienzen, deren Fließeigenschaften es zu verbessern gilt.

30 Ausführung der Erfindung

Die Polymerisate P können nach erfolgter Polymerisation vorteilhaft mit einem geeigneten verträglichen Lösungsmittel, beispielsweise einem Kohlenwasserstoff wie Xylol, Toluol, Kerosin, SHELLSOL® verdünnt werden. Die so erhaltene Lösung kann dann bei der Herstellung der Mineralölgemische angewendet
35 werden. Im speziellen Fall kann diese Lösung dem Rohöl direkt am Sondenkopf oder in der Pipeline zudosiert werden.

Man mischt die Polymerisate P, vorzugsweise in Form der genannten Lösungen den Mineralölen wie Rohölen, Vakuumgasölen bzw. Rückstandsölen zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 40 bis ca. 80 Grad C zu.

40 Die Wirkung der fließverbessernden Additive bleibt über den normalerweise zu fordernden Zeitraum erhalten. Neben den erfindungsgemäßen Polymeren P bedarf es in der Regel keines weiteren Zusatzes von Fließverbesserern.

45 Vorteilhafte Wirkungen

Wie bereits erläutert, kommt es bei der gegenwärtigen diffizilen Rohstoffsituation darauf an, das richtige Additiv für die richtige Erdölprovenienz bzw. das richtige Erdölprodukt zur Verfügung zu haben.

Insbesondere war die Vorstellung wenig ermutigend, es bleibe nichts anderes übrig als eben für jede Provenienz das geeignete Additiv mittels "Trial and Error" herauszufinden. Es kann daher als äußerst
50 wertvoll betrachtet werden, daß mit der vorliegenden Erfindung Kriterien für die Anwendbarkeit spezifischer Additive und die Charakterisierung eben solcher geeigneter Additive geliefert werden. Selbst wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisate P eine nur gleichgute Wirkung wie Additive des Standes der Technik aufweisen, so würde dies doch wegen der sehr viel günstigeren Rohstoffbasis bzw. der
55 eindeutig besseren Kostensituation - verglichen mit etwa den C18-C24-Polyacrylsäureestern - eine erhebliche Verbesserung bedeuten.

Tatsächlich läßt sich aber zumindest in einer Reihe untersuchter Rohöle (die dem geforderten Kriterium entsprechen) eine qualitativ bessere Wirkung nachweisen. Dieser Effekt ist umso erstaunlicher, als die

Polymerisate P in Rohölen mit höheren Temperaturen des Beginns der Paraffinkristallisation als 30 Grad C wenig bis überhaupt nicht wirksam sind.

5 BEISPIELE

A. Bestimmung des Kristallisationsbeginns der Polymeren P (Cloud Point)/Visuell

- 10 Die Bestimmung wird in Anlehnung an DIN 51 597 bzw. ASTM D 97-66 vorgenommen:
Man stellt eine 0,1 Gew.-%-ige Lösung des Polyalkyl(meth)acrylats, bzw. des Polydialkylfumarats P in Isooctan bei 80 Grad C her und überführt sie in ein Probegefäß mit Mantelgefäß. Die Lösung wird durch Einstellen in ein temperaturreguliertes Kühlbad abgekühlt. In Abständen von 1 Grad C wird in Durchsicht geprüft, ob die Lösung trübe wird. Beim Auftreten der **allerersten** leichten Trübung ist der Kristallisations-
15 beginn der Polymeren erreicht.

B. Bestimmung des Kristallisationsbeginns der Mineralöle/DSC (vgl. dazu DIN 51 005).

- 20 Die Messung wird bei 80 - 100 Grad C begonnen. Die Abkühlrate beträgt 10 K/min. Der Kristallisationsbeginn ist die Temperatur bei der der exotherme Peak beginnt, die sogenannte "onset"-Temperatur.

C. Bestimmung des Festpunkts der erfindungsgemäßen Mineralölmischungen (in Anlehnung an DIN 51 597 bzw. ASTM D 97-66)

- 25 Abweichend von der DIN-Norm wurde die Probe in Abständen von 1 Grad C dem Kältebad entnommen und auf Fließfähigkeit geprüft. Angegeben sind die Festpunkte also die Temperaturen, bei denen das Öl nicht mehr fließt. Zur Anwendung kann vorteilhaft das automatische Meßgerät der Fa. Herzog, Lauda
30 (Bundesrepublik Deutschland) kommen.

D. Herstellung der Polymerisate P.

- 35 Unter 100 N-Öl sei ein Grundöl mit der Viskosität 4 mm²/sec bei 100 Grad C verstanden, wie in Verkehrskreisen üblich.
Die Bestimmung der Viskosität η_{sp}/c erfolgt nach DIN 1342 bzw. 51 562 in Chloroform bei 20 Grad C.
Die Bestimmung des Cloud Point (CP) wurde oben angegeben.

40

Beispiel 1:

Herstellung von Polytalgfettacrylat P-I-1

45

- In einem 150 l-Kessel werden 85 kg Talgfettacrylat (C16-18-Acrylat), 15 kg 100 N-Öl und 0,425 kg Dodecylmercaptan vorgelegt. Die Mischung wird durch Zugabe von CO₂-Eis entgast und anschließend auf 70 Grad C erwärmt. Dann werden 0,425 kg t-Butylperpivalat zugegeben. Die Temperatur steigt auf 148 Grad C an. 1 und 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden bei 130 Grad C jeweils 0,17 kg
50 Dodecylmercaptan und 0,085 kg t-Butylperbenzoat zugegeben. Nach 5 Stunden ist die Polymerisation abgeschlossen.

55

Mw (GPC, PMMA-Eichung) =	118.000 g/mol
η_{sp}/c (CHCl ₃ , 20 Grad C) =	21 ml/g
EP (0,1 % in Isooctan) =	+ 10 Grad C.

Beispiel 2:

Herstellung von Polybehenylmethacrylat P-I-2

5

In einem 100 l-Rührkessel werden 30 kg Behenylmethacrylat (C18-24-Methacrylat), 30 kg 100 N-Öl und 0,60 kg Dodecylmercaptan vorgelegt. Nach Entgasen der Mischung mit CO₂-Eis wird auf 70 Grad C erwärmt und 0,60 kg t-Butylperpivalat werden zugegeben. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze von 96,5 Grad C wird auf 130 Grad C erwärmt und 0,03 kg Dodecylmercaptan und 0,06 kg t-Butylperbenzoat werden zugegeben. Nach 5 Stunden ist die Polymerisation abgeschlossen.

10

Mw (GPC, Pmma-Eichung) =	24.300 g/mol
η sp/c (CHCl ₃ , 20 Grad C) =	11 ml/g
CP (0,1 % in Isooctan) =	-2 Grad C.

15

Beispiel 3:

20

Herstellung eines Copolymeren aus Behenyl- und Isodecylacrylat P-I-3

25

In einem 100 l-Rührkessel werden 30 kg 100 N-Öl, 21 kg Behenylacrylat (C18-24-Acrylat) und 9 kg Isodecylacrylat vorgelegt. Nach Zugabe von 0,60 kg Dodecylmercaptan wird mit CO₂-Eis entgast und anschließend auf 70 Grad C erwärmt. Durch Zugabe von 0,12 kg t-Butylperpivalat wird die Polymerisation initiiert. Nach Erreichen der Temperaturspitze von 83 Grad C wird auf 130 Grad C erwärmt und durch Zugabe von 0,03 kg Dodecylmercaptan und 0,06 kg t-Butylperbenzoat nachpolymerisiert. Nach 3 Stunden ist die Nachpolymerisation abgeschlossen.

30

Mw (GPC, PMMA-Eichung) =	24.900 g/mol
η sp/c (CHCl ₃ , 20 Grad C) =	10,1 ml/g
CP (0,1 % in Isooctan) =	+1,5 Grad C.

35

Beispiel 4 (Vergleich):

40

Herstellung von Polybehenylacrylat V-I-1

45

In einem 100 l-Rührkessel werden 51 kg Behenylacrylat (C18-24-Acrylat, 9 kg 100 N-Öl und 0,051 kg Dodecylmercaptan vorgelegt, mit CO₂-Eis entgast und auf 70 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,191 kg t-Butylperpivalat und 0,115 kg t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 1 Stunde nach Erreichen der Temperaturspitze von 134 Grad C wird mit 0,077 kg Dodecylmercaptan und 0,051 kg t-Butylperbenzoat versetzt und bei 130 Grad C 3 Stunden lang nachpolymerisiert.

50

Mw (GPC, PMMA-Eichung) =	560.000 g/mol
η sp/c (CHCl ₃ , 20 Grad C) =	48 ml/g
CP (0,1 % Isooctan) =	19,5 Grad C

55

Beispiel 5 (Vergleich):

Herstellung von Polybehenylacrylat V-I-2

In einem 150 l-Rührkessel werden 45 kg Behenylacrylat, 45 kg 100 N-Öl und 0,675 kg Dodecylmercaptan vorgelegt und mit CO₂-Eis entgast. Nach Erwärmen auf 70 Grad C werden 0,18 kg t-Butylperpivalat zugegeben. Nach Erreichen der Temperaturspitze von 120 Grad C wird auf 130 Grad C erwärmt und es werden 0,045 kg Dodecylmercaptan und 0,09 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach 5 Stunden ist die Polymerisation beendet.

10

Mw (GPC, PMMA, Eichung) =	23.200 g/mol
η sp/c (CHCl ₃ , 20 Grad C) =	11 ml/g
CP (0,1 % in Isooctan) =	20,5 Grad C.

15

E. Wirkungsbeispiele**Beispiele 6 - 11:**

20

Die Polymere P-I-1 bis P-I-4 sowie V-I-1 und V-I-2 wurden als 10 %-ige Stammlösung in Xylol den Rohölen bei 80 Grad C zugesetzt. Alle Dosierungen beziehen sich auf Polymerisat. Die Festpunkte wurden in Anlehnung an DIN 51 597 mit einem automatischen Meßgerät der Fa. Herzog, Lauda, bestimmt. Der Beginn der Paraffinkristallisation (CP) der Rohöle wurde mittels DSC bei einer Abkühlrate von 10 K/min bestimmt.

25

Beispiel 6:

30 Australisches Rohöl, 43,8 % n-Alkan-Gehalt, CP = 25 Grad C.

35

	Festpunkt
ohne Zusatz	+ 21
1000 ppm P-I-1	+ 11
1000 ppm P-I-2	+ 12
1000 ppm P-I-3	+ 13
1000 ppm P-I-1 : P-I-2	= 1 : 1 + 12
1000 ppm V-I-1	+ 15
1000 ppm V-I-2	+ 16

40

Beispiel 7:

45

Pakistanisches Rohöl, 34,3 % n-Alkan-Gehalt, CP = 22 Grad C.

50

55

	Festpunkt	
Zusatzmenge	100 ppm	500 ppm
P-I-1	+ 12	+ 7
P-I-2	+ 9	+ 7
P-I-3	+ 8	+ 6
V-I-2	+ 18	+ 16
ohne Zusatz + 21		

Beispiel 8:

Süddeutsches Rohöl, 22,7 % n-Alkan-Gehalt, CP = 29 Grad C.

	Festpunkt			
Zusatzmenge	100	200	500	1000 ppm
P-I-1	+ 13	+ 9	+ 6	+ 4
P-I-2			+ 7	+ 4
P-I-3		+ 9	+ 7	
V-I-2	+ 15	+ 11	+ 8	+ 5
ohne Zusatz + 21				

Beispiel 9:

Pakistanisches Rohöl, 25,3 % n-Alkan-Gehalt, CP = 24 Grad C.

	Festpunkt
ohne Zusatz	+ 21
100 ppm P-I-1	+ 7
100 ppm P-I-2	+ 3
100 ppm P-I-3	+ 4
100 ppm V-I-1	+ 12
100 ppm V-I-2	+ 12

Beispiel 10 (Vergleich):

Im Unterschied zu den Beispielen 6 - 9 hat das Nordseerohöl mit einem n-Alkan-Gehalt von 14,7 % einen CP von 47 Grad C, also größer als 30 Grad C.

	Festpunkt
ohne Zusatz	+ 27
+ 1000 ppm P-I-1	+ 26
+ 1000 ppm P-I-2	+ 27
+ 1000 ppm P-I-3	+ 27
+ 1000 ppm V-I-2	± 0

Beispiel 11 (Vergleich):

Bombay High Crude, n-Alkan-Gehalt 22,6 %, CP = 38 Grad C, also ebenfalls größer als 30 Grad C.

	Festpunkt
ohne Zusatz	+ 30
+ 150 ppm P-I-1	+ 30
+ 150 ppm P-I-2	+ 30
+ 150 ppm P-I-3	+ 30
+ 150 ppm V-I-1	+ 9
+ 150 ppm V-I-2	+ 11

Beispiel 12 (Vergleich):

Afrikanisches Rohöl mit 10,6 % n-Alkan-Gehalt, CP = 35 Grad C.

	Festpunkt
ohne Zusatz	+ 24
+ 250 ppm P-I-1	+ 20
+ 250 ppm P-I-2	+ 21
+ 250 ppm V-I-1	+ 10

Beispiel 13:

Norddeutsches Vakuumgasöl, 2,2 % n-Alkan-Gehalt, CP = 12 Grad C.

	Festpunkt
ohne Zusatz	+ 19
1 000 ppm P-I-1	- 2
1 000 ppm P-I-2	- 5
1 000 ppm P-I-3	- 5
1 000 ppm P-I-1 : P-I-2 = 1 : 1	- 2
1 000 ppm P-I-1 : P-I-3 = 1 : 1	- 3
1 000 ppm P-I-2 : P-I-3 = 1 : 1	- 5
1 000 ppm V-I-1	+ 2
1 000 ppm V-I-2	+ 5

Ansprüche

1. Paraffinhaltige Mineralöle aus der Gruppe der Rohöle, Vakuumgasöle und Rückstandsöle, die verbesserte Fließeigenschaften besitzen,

5 dadurch gekennzeichnet,

daß den Mineralölen gemeinsam ist, daß der Beginn der Paraffinkristallisation bei einer Temperatur kleiner/gleich 30 Grad C liegt und daß sie einen Gehalt von 1 - 10 000 ppm mindestens eines Polymeren P, ausgewählt aus der Klasse der Polyalkyl(meth)acrylate oder der Polydialkylfumarate besitzen, deren Kristallisationsbeginn unterhalb 15 Grad C liegt.

10 2. Mineralöle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung der Paraffinkristallisation mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) mit einer Abkühlrate von 10 K/min vorgenommen wird.

3. Mineralöle gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Beginn der Kristallisation der Polymeren P als "Cloud Point" einer 0,1 %-igen Lösung des Polymeren in Isooctan nach DIN 51 597 bestimmt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55