

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 405 270 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90111397.7**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 1/14**

22 Anmeldetag: **16.06.90**

30 Priorität: **29.06.89 DE 3921279**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.91 Patentblatt 91/01

72 Erfinder: **Payer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.**
Zedernweg 58
D-4230 Wesel 1(DE)
Erfinder: **Reimann, Werner, Dr. Dipl.-Chem.**
Am Kreyenbergshof 2a
D-4100 Duisburg 11(DE)

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

54 Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten.

57 Die Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten wird durch Zusatz einer Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat verbessert.

EP 0 405 270 A1

VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER FLIESSFÄHIGKEIT VON MINERALÖLEN UND MINERALÖLDESTILLATEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zusatz von Mischungen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten und Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisaten.

Mineralöle und Mineralöldestillate enthalten je nach Herkunft unterschiedliche Mengen Paraffin gelöst, das sich bei tiefen Temperaturen in Form plättchenförmiger Kristalle, in denen noch Öl eingeschlossen ist, abscheidet. Hierdurch wird die Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten erheblich beeinträchtigt. Dies führt z.B. im Fall von Dieselmotoren zur Verstopfung von Filtern mit der Folge, daß die Zufuhr des Kraftstoffs zu den Verbrennungsaggregaten, wie Motoren oder Düsentriebwerken, ungleichmäßig erfolgt oder völlig unterbrochen wird. Ebenso können sich Störungen beim Transport von Heizölen in Verbrennungsanlagen ergeben, wenn derartige Wachsabscheidungen, bedingt durch tiefe Temperaturen, auftreten.

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

Um die Abscheidung von Paraffinwachs zu kontrollieren, setzt man den Mineralölen und Mineralöldestillaten, insbesondere den sogenannten Mitteldestillaten Additive zu, die Größe und Form der Paraffinkristalle verändern, so daß die Mitteldestillate auch bei tiefen Temperaturen fließfähig bleiben. Die wirtschaftlich wichtigsten Stockpunktniederiger und Fließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Estern des Vinylalkohols, insbesondere mit Vinylacetat. Derartige Mischpolymerisate und ihre Verwendung sind z.B. in der DE-C 19 14 756 und der DE-A 25 15 805 beschrieben. Aus der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 58 80 386, referiert in C.A. 99 (1983), 21 55 19, ist es bekannt, Terpolymerisate aus Ethylen, Vinylacetat und N-Vinyl-2-Pyrrolidon als Fließverbesserer zu verwenden.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die Wirksamkeit dieser Mischpolymerisate als Fließverbesserer abhängig ist von den Eigenschaften der Mineralöle und Mineralöldestillate, deren Fließfähigkeit erhöht werden soll. Bei Mitteldestillaten beispielsweise wird sie u.a. beeinflußt durch den Gesamtgehalt an n-Paraffinen und den Gehalt an n-Paraffinen bestimmter Kettenlängen. Paraffingehalt und -verteilung werden bestimmt durch die Anteile leichter, mittelschwerer und schwerer Destillatfraktionen, aus denen das Mitteldestillat zusammengesetzt ist, sowie durch die Rohölprovenienz.

Es ist daher verständlich, daß die Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate trotz ihrer hervorragenden Eignung die Fließfähigkeit zu erhöhen, nicht immer die erwünschte Wirkung zeigen. In solchen Fällen behilft man sich dann dadurch, daß man sie in großen Mengen zusetzt oder daß man das Mineralöl oder das Mineralöldestillat mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen vermischt.

Eine andere Möglichkeit, die Wirksamkeit von Fließverbesserern zu erhöhen besteht darin, Additivkombinationen einzusetzen. So werden in der DE-A-26 39 672 Mischungen aus Polymeren mit Ethylenskelett und Copolymeren von C₂- bis C₅₀-Olefinen beschrieben, die zu einer synergistischen Verbesserung der Fließigenschaften von Destillatkohlenwasserstoffölen in der Kälte führen können.

Nach der US-A-36 60 057 setzt man Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem festen Kohlenwasserstoff, der frei von n-Paraffinen ist, als Fließverbesserer ein.

Als Fließverbesserer für Erdölmitteldestillate werden in der US-A-40 19 878 Gemische offenbart, die aus einem Ethylen enthaltenden Polymerisat, Bienenwachs, Ozokerit und/oder einem langkettigen alpha-Olefin bestehen.

Ogleich die bekannten Substanzen und Substanzgemische in vielen Fällen die Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung bei niedrigen Temperaturen zum Teil sogar deutlich verbessert haben, fehlen dennoch Additive mit möglichst vielseitiger, im Idealfall universeller Anwendbarkeit.

Es bestand daher die Aufgabe, Additive bereitzustellen, die gegenüber den bekannten Fließverbesserern eine noch größere Anwendungsbreite haben. Sie sollen die Fließfähigkeit auch solcher Öle erhöhen, bei denen die bekannten Additive keine oder nur geringe Wirkung zeigen.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat zusetzt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Ausscheidung von Paraffinen aus Mineralölen und Mineralöldestillaten wirksam unterdrückt und gegebenenfalls ausgeschiedene Paraffinkristalle in Schwebe hält. Die nach dem neuen Verfahren eingesetzten Additive wirken damit

einem Ansteigen der Viskosität der Kohlenwasserstoffgemische bei sinkenden Temperaturen entgegen und setzen den Stockpunkt herab. Die beanspruchte Arbeitsweise hat sich zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und deren Destillationsprodukten, unabhängig von ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung, bewährt. Von besonderer Bedeutung ist, daß sich die beiden Komponenten synergistisch verstärken. Die Wirksamkeit des Polymerisatgemisches ist also größer als die Summe der Wirksamkeit seiner Bestandteile.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate enthalten 20 bis 40 Gew.-% Vinylacetat. Besonders bewährt haben sich Copolymerisate mit 25 bis 35 Gew.-% Vinylacetat. Ihre nach der deutschen Norm DIN 53 019 in einem Rotationsviskosimeter (Hersteller: Fa. Haake) bei 140 °C gemessenen Viskosität beträgt 30 bis 1000 mPa.s, insbesondere 30 bis 250 mPa.s.

Je 100 CH₂-Gruppen weisen sie 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 7 CH₃-Gruppen in den Seitenketten auf, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren. Die Bestimmung der Anzahl CH₃-Gruppen erfolgt dabei durch H-NMR-Spektroskopie.

Die Herstellung der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate ist bekannt. Sie kann z.B. durch Polymerisation des Monomergemisches bei Drücken von 5 bis 15 MPa und Temperaturen von 70 bis 150 °C in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren erfolgen. Als Reaktionsmedium kann ein organisches Lösungs- oder Suspensionsmittel wie Toluol eingesetzt werden.

Die als zweiter Bestandteil des Fließverbesserergemisches verwendeten Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisate enthalten 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 5,0 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon. Ihre in der gleichen Weise wie bei den Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten gemessene Viskosität beträgt 100 bis 5000 mPa.s und insbesondere 150 bis 1500 mPa.s.

Die Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisaten ist bekannt. Sie erfolgt z.B. durch Polymerisation des Monomergemisches bei Drücken oberhalb von 5 MPa und Temperaturen oberhalb 60 °C in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren in Autoklaven. Als Reaktionsmedium wendet man organische Lösungsmittel an, die ≥ 5 Gew.-% Ethylen lösen. Geeignet sind Methanol, t-Butanol, Benzol, Dioxan (vgl. FR 1 392 354).

Das Gewichtsverhältnis der beiden Polymerisate im Additivgemisch kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Es hat sich bewährt, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 100 : 1 einzusetzen. Bevorzugt werden Mischungen, die Copolymerisat und Terpolymerisat im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 20 : 1 enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren verbessert sowohl die Fließfähigkeit von Mineralölen als auch von Mineralöldestillaten. Unter dem Begriff Mineralöle werden hierbei insbesondere Rohöle und Destillationsrückstände, wie schweres Heizöl, verstanden. Als Mineralöldestillate werden Kohlenwasserstofffraktionen mit einer Siedetemperatur zwischen etwa 150 und 400 °C bezeichnet. Hierzu gehören beispielsweise Petroleum, leichte Heizöle und Dieselkraftstoffe. Von besonderer Bedeutung sind die Mitteldestillate wie Heizöl EL und Dieselkraftstoff.

Das Gemisch aus den beiden Polymerisaten wird Mineralölen bzw. den Mineralöldestillaten in Form von Lösungen, die 20 bis 70 Gew.-% (bezogen auf die Lösung) der Polymerisate enthalten, zugesetzt. Als Lösungsmittel geeignet sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen. Besonders geeignet ist Kerosin. Die Polymerisatmenge, bezogen auf Mineralöl bzw. Mineralölfractionen, soll 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% betragen.

Die Polymerisatgemische können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamminhibitoren und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die Beispiele 1 bis 4 betreffen das erfindungsgemäße Verfahren. In den Beispielen 5 bis 7 werden die Ergebnisse von Vergleichsversuchen wiedergegeben, die bei Einsatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten allein (Beispiele 5 und 6) und eines Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisats allein (Beispiel 7) erhalten werden.

Die Wirksamkeit der untersuchten Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit wird an Hand des "Kalt-Filter-Verstopfungspunkt-Test" (CFPP-Test) beschrieben. Die Durchführung des Tests erfolgt nach DIN 51428. Sie ist auch im J. of the Inst. of Petr. Bd. 52, Juni 1966, Seite 173 bis 185, publiziert.

Zur Prüfung werden drei Mitteldestillate M1, M2 und M3 eingesetzt. Sie werden durch die in Tabelle 1 zusammengestellten Eigenschaftswerte gekennzeichnet.

Beispiele 1 bis 8:

EP 0 405 270 A1

In den folgenden Beispielen werden die nachstehend charakterisierten Polymerisate allein oder als Mischung eingesetzt.

A: ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetat-Gehalt von 30,5 Gew.-% und einer Viskosität von 30 mPa.s bei 140 °C.

5 B: ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetat-Gehalt von 29,8 Gew.-% und einer Viskosität von 80 mPa.s bei 140 °C.

C: ein Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat mit einem Vinylacetatgehalt von 23,2 Gew.-%, einem N-Vinylpyrrolidongehalt von 1,4 Gew.-% und einer Viskosität von 230 mPa.s bei 140 °C.

Der Vinylacetatgehalt in den Polymerisaten wird nach der Pyrolysemethode bestimmt. Hierzu werden
10 200 mg des Polymerisats mit 300 mg reinem Polyethylen in einem Pyrolysekolben 5 Minuten auf 450 °C erhitzt und die Spaltgase in einem 250 ml-Rundkolben aufgefangen. Die entstandene Essigsäure wird mit einer NaJ/KJO₃-Lösung umgesetzt und das freiwerdende Jod mit Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Der N-Vinylpyrrolidongehalt im Polymerisat wird aus dem nach Dumas bestimmten Stickstoff-Gehalt des Polymers berechnet.

15 Tabelle 2 enthält Angaben zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten.

Tabelle 1:

20

Kennzeichnung der Prüföle			
	M 1	M 2	M 3
Cloud Point (nach DIN 51 597) (°C)	+ 1	- 2,2	+ 3
25 CFPP (°C)	- 5	- 4	- 2
Pour Point (°C)	- 6	- 15	- 9
Wax Appearance Temperature (°C)	- 4,0	- 6,0	- 3,0
Gehalt an n-Paraffinen (%)	41	-	37
30 Siedeanalyse (°C)			
Siedeanfang	176	184	190
20 %	-	217	234
35 90 %	-	350	350
Siedeende	381	377	373

40

45

50

55

Tabelle 2: Wirksamkeit der Polymerisatgemische

Bei- spiel	Zusammen- setzung (Gew.-Teile)	Konzentration (ppm)	CFPP (°C)		
			M 1	M 2	M 3
1	85 A + 15 C	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 8	-11	
		75		-15	
		100		-17	
		125	-17		
		200			-14
		250	-20		
2	95 B + 5 C	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 7	- 9	
		75		-17	
		100		-18	
		125	-16		
		200			-14
		250	-17		
3	90 B + 10 C	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 9	- 9	
		75		-17	
		100		-18	
		125	-17		
		200			-12
		250	-17		
4	85 B + 15 C	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 9	-13	
		75		-16	
		100		-18	
		125	-18		
		200			-12
		250	-17		

Tabelle 2: Fortsetzung

Bei- spiel	Zusammen- setzung (Gew.-Teile)	Konzentration (ppm)	CFPP (°C)		
			M 1	M 2	M 3
5	100 A	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 7		
		75		-17	
		100			
		125	- 8		
		200			- 9
		250	- 9		
6	100 B	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 8	- 7	
		75		-12	
		100		-16	
		125	- 8		
		200			-13
		250	- 9		
7	100 C	0	- 5	- 4	- 2
		50	- 9	- 8	
		75		- 9	
		100		- 9	
		125	-13		
		200			
		250	-14		- 7

Ansprüche

- 1.) Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat zusetzt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat 20 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Vinylacetat enthält, eine bei 140° C gemessene Viskosität von 30 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 250 mPa.s besitzt und je 100 CH₂-Gruppen 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 CH₃-Gruppen in den Seitenketten aufweisen, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-% Vinylacetat, 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon enthält und eine bei 140° C gemessene Viskosität von 100 bis 5000 mPa.s, insbesondere 150 bis 1500 mPa.s besitzt.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 20 : 1 eingesetzt werden.

5.) Mineralöl oder Mineralöldestillat mit verbessertem Fließverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% einer Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 061 696 (HOECHST AG) * Patentansprüche; Beispiele 7,8; Seiten 2,3 *	1,4,5	C 10 L 1/14
Y	---	2,3	
Y	EP-A-0 251 002 (RUHRCHEMIE AG) * Patentansprüche 1-2,6,8 *	2	
Y	CA-A- 658 216 (ESSO) * Insgesamt *	3	
A	US-A-4 210 424 (FELDMAN et al.) * Patentansprüche; Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 4, Zeile 38; Spalte 6, Zeile 57 - Spalte 8, Zeile 22 *	1	
A	GB-A- 885 348 (ESSO) * Insgesamt *	1	
A	DE-A-1 811 577 (ESSO) * Patentansprüche 1,12,19,20 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
D,A	FR-A-1 392 354 (BAYER) * Insgesamt *	1,3	C 10 L
A	GB-A-1 266 037 (ESSO) * Patentansprüche 1,5,7,8; Seite 3, Zeilen 96-115 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-10-1990	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			