

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 406 684 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90112229.1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C10L 1/18**

22 Anmeldetag: **27.06.90**

30 Priorität: **06.07.89 DE 3922146**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.01.91 Patentblatt 91/02**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

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

72 Erfinder: **Müller, Michael, Dr.**  
**Pater-Delp-Strasse 32**  
**D-6140 Bensheim 3(DE)**  
Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**  
**De-La-Fosse-Weg 21**  
**D-6100 Darmstadt(DE)**  
Erfinder: **Janssen, Dieter**  
**Spessart-Strasse 38**  
**D-6127 Breuberg(DE)**

54 **Additive für Dieselkraftstoff.**

57 Die Erfindung betrifft Additive mit Ablagerungsverhindernder Wirkung auf Paraffinkristalle und fließverbessernder Wirkung bei Mitteldestillaten auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, die aus den Komponenten  
A) 20 - 95 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder eines Ethylen-Vinylacetat-Terpolymeren mit einer spezifischen Viskosität von  $\eta_{sp}/c = 5 - 50$  ml/g (gemessen bei 25 Grad C in Xylol) einem Vinylacetatgehalt von 25 -35 Gew.-% und einem Verzweigungsgrad von 3 bis 15 CH<sub>3</sub>-Gruppen pro 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen  
und  
B) 1 - 80 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Schmelzviskositätsindex von 20 bis 1 000 g/10 mm und einem Vinylacetatgehalt von 15 -35 Gew.-%  
und  
C) 0 - 75 Gew.-Teilen eines Polyalkyl(meth)acrylats mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, aufgebaut sind.

**EP 0 406 684 A1**

## GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft Additive für Dieselmotoren mit ablagerungsverhindernder Wirkung auf Paraffinkristalle und mit verbesserter Filtrierbarkeit, insbesondere für Mitteldestillate.

## 5 Stand der Technik

Der Rückgriff der erdölfördernden Industrie auf Vorkommen von zum Teil minderer Qualität hat bestehende Probleme bei der Erdölproduktion verstärkt bzw. hat diese Probleme erst richtig ins Bewußtsein gerückt.

10 In diesem Zusammenhang ist auch der Paraffingehalt von Erdölen und Erdölprodukten zu sehen. Die Paraffine kristallisieren beim Abkühlen aus, wodurch die Fließfähigkeit der Öle bzw. Ölprodukte bei tieferen Temperaturen herabgesetzt wird und bei genügend tiefer Temperatur ganz zum Erliegen kommen kann. Beim Erwärmen gehen die auskristallisierten Paraffine im allgemeinen wieder in der Ölmatrix in Lösung. Die Technik hat Additive, sogenannte "Pour-Point"-Erniedriger (Pour Point Temperatur, bei der das Öl gerade noch fließt, vgl. DIN 51 597) entwickelt, die den "Pour Point" bereits in Konzentration zwischen 0,05 und 1 Gew.-% wirksam herabsetzen (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 20, Verlag Chemie 1981).

In der Praxis haben hauptsächlich Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA-Copolymeren) als Fließverbesserer für Mitteldestillate Anwendung gefunden. In der EP-A 113 581 wird der Zusatz von Additiven auf der Basis von Copolymeren aus Ethylen und dem Vinylester einer Carbonsäure mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen und einem Molgewicht (Zahlenmittel) von 1 000 bis 6 000 als Fließverbesserer für ein Petroleum-Kraftstoff, dessen 20 % und 90 % Destillationspunkte innerhalb eines Temperaturbereichs von 65 - 100 Grad C differieren und/oder als Fließverbesserer für einen Destillat-Brennstoff, dessen 90 % Destillationspunkt und Siedepunkt 10 - 20 Grad C differieren, also für sogenannte "Narrow Boiling Destillate." Das Additive kann hierbei auch eine Mischung zweier Copolymerer sein.

Diese Patentanmeldung wählt nach dem Vorbild der US-A 3 048 479 nach dem Prinzip aus, daß mittels des einen Copolymeren die Nucleation des Paraffinwachses ("Nucleator") gefördert und mittels des anderen Copolymerisats das Kristallwachstum der Paraffine verhindert werden soll ("growth arrestor"). Konkret handelt es sich nach der EP-A in beiden Fällen um Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

30 Die EP-A 254 284 betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöledestillaten, durch Zusatz von Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat. Das Terpolymerisat hat bevorzugt ein Molgewicht Mn von 500 - 10 000 und enthält bevorzugt pro 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen 6 bis 20 CH<sub>3</sub>-Gruppen in den Seitenketten, die nicht aus dem Acetatrest stammen, das EVA-Copolymere besitzt vorzugsweise ein Molgewicht Mn von 500 bis 10 000 und enthält 2 bis 10 CH<sub>3</sub>-Gruppen auf 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Auch aus der DE-A 35 01 384 sind Fließverbesserer für Mineralöle bzw. -Destillate bekannt, die zwei Copolymere enthalten, nämlich ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres mit 25 - 35 Gew.-% Vinylacetat-Gehalt und einer Viskosität von 200 - 1 500 mPa\*s (bei 140 Grad C) und ein Ethylen-Propen-Vinylacetat-Copolymeres mit ebenfalls 25 - 35 Gew.-% Vinylacetat und einer Viskosität von 200 - 1 500 mPa s.

40 In der JP-B 62 119 296 (Chem. Abstr. 107, 80 830 m) wird ein Fließverbesserer für Brennstoff-Öle beschrieben, der aus einerseits einem Copolymeren aus Ethylen mit mindestens einem Carbonsäurevinylester mit einem Molgewicht < 1 100 und andererseits einem Copolymeren aus Ethylen mit einem Carbonsäurevinylester mit einem Molgewicht im Bereich 500 - 10 000.

Additive mit pour-point verbessernder Wirkung für Gasolin, Kerosin und Kraftstoff-öle auf EVA-Basis werden auch in der JP-B 58 194 988 (vgl. Chem. Abstr. 100, 177 634u) vorgeschlagen. Es handelt sich dabei um Additive, bestehend zu 2 - 98 % Ethylen-Vinylester-Copolymeren und zu den restlichen Anteilen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Acrylsäureester-Ethylen-Copolymer u.ä. In einer weiter zurückliegenden Druckschrift (DE-A 20 48 308) war der Zusatz eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren in Form eines Gemisches, beispielsweise aus Teilen eines Copolymeren mit dem Molgewicht 3 000 und 3 000 Teilen eines Copolymeren mit dem Molgewicht 9 000 empfohlen worden. Pfropfpolymeren von langkettigen Estern der (Meth)acrylsäure auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymere werden in der DE-A 37 25 059 als Fließverbesserer für Mitteldestillate empfohlen.

Aufgabe und Lösung

Wie aus den Druckschriften des Standes der Technik hervorgeht, werden Mischungen von Ethylen-Vinylester-Copolymerisaten verschiedener Typen als Öladditive empfohlen, wobei speziell deren fließverbessernde Wirkung hervorgehoben wird. Das Konzept, Mischungen zu verwenden, genügt allerdings nicht, um daraus bereits konkrete Regeln zum technischen Handeln ableiten zu können. Verständlicherweise spielen Typ und Art bzw. Provenienz der Öle bzw. Ölprodukte eine entscheidende Rolle. Andererseits ist nicht nur die Zusammensetzung sondern auch das Molekulargewicht eines polymeren Additivs von bestimmendem Einfluß auf dessen spezifische Wirksamkeit. Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe liegt darin, Additive für Mitteldestillate der Erdölindustrie zur Verfügung zu stellen. Speziell bezieht sich die Aufgabe auf Dieselkraftstoffe, besonders mit Schwerpunkt "High Final Boiling"-Dieselkraftstoffe. Die vorliegende Aufgabe bestand speziell darin, Additive zur Verfügung zu stellen, welche die Ablagerung von Paraffinkristallen bei tiefen Temperaturen verhindern und die Filtrierbarkeit der Erdölprodukte verbessern.

Unter Mitteldestillaten werden - wie in der Erdölindustrie üblich - Fraktionen verstanden, die üblicherweise Gasöle (Siedelage 170 - 350 Grad C, insbesondere 225 - 350 Grad C TBP nach ASTM 2892) Dieselkraftstoffe, Flugturbinenkraftstoffe und Heizöle einschließen. Im allgemeinen werden darunter gerechnet Fraktionen mit einem Siedebereich oberhalb 170 Grad C, vorzugsweise oberhalb 225 Grad C (vgl. Winnacker-Küchler, 4. Auflage, Bd. 6, Carl Hanser Verlag, München 1982). Insbesondere richtet sich der Einsatz der erfindungsgemäßen Additive auf "High Final Boiling"-Dieselkraftstoffe. Darunter versteht der Fachmann im allgemeinen Dieselkraftstoffe mit Siedeendpunkten > 380 Grad C, eine Differenz zwischen Siedeendpunkt und 90 %- Destillationspunkt > 30 Grad C.

Insbesondere dienen die erfindungsgemäßen Additive als Fließverbesserer für Mitteldestillate, die mehr als 0,5 Gew.-% n-Alkane mit Kettenlänge  $\geq$  C25 enthalten, speziell solcher Mitteldestillate, deren Siedepunkt (bei 760 mm Druck) über 360 Grad C liegt.

Die Additive gemäß der vorliegenden Erfindung bestehen aus:

A) 20 - 95 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder eines Ethylen-Vinylacetat-Terpolymeren mit einer spezifischen Viskosität von  $\eta$  sp/c = 6 - 50 ml/g (gemessen bei 25 Grad C in Xylol) einem Vinylacetatgehalt von 25 -35 Gew.-% und einem Verzweigungsgrad von 3 bis 15 CH<sub>3</sub>-Gruppen pro 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen.

und

B) 1 - 80 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Schmelzviskositätsindex von 20 bis 1 000 g/10 mm und einem Vinylacetatgehalt von 15 - 35 Gew.-%. und

C) 0 - 75 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 - 70, insbesondere 5 bis 66 Gew.-Teile eines Polyalkyl(meth)acrylats mit 6 - 26, vorzugsweise 8 - 24 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

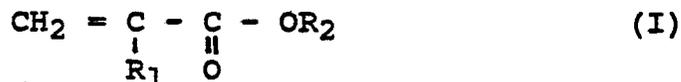
Falls die Komponente A) als Terpolymeres vorliegt, handelt es sich um ein Copolymerisat aus 20 - 35 Gew.-% Vinylacetat, 50 bis 70 Gew.-% Ethylen und 5 bis 15 Gew.-% eines dritten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Olefine, speziell der (an sich als Comonomer einschlägig verwendeten) Alkyl-Diene, vertreten durch beispielsweise Diisobutylen, Isobutylen oder der Alkene mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen vertreten beispielsweise durch Propen.

Die Herstellung der einzelnen Komponenten aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und -Terpolymeren gemäß A) und B) ist - wie bereits ausgeführt - Stand der Technik. (Vgl. DE-A 36 16 056; EP-A 99 646 oder DE-A 19 14 756). Vorteilhaft erfolgt die Herstellung durch Copolymerisation der Monomeren im Autoklaven bei Temperaturen von 80 - 150 Grad C und Drücken von 5 - 16 mPa s in Gegenwart von Radikalinitiatoren, wie z.B. Peroxiden und in geeigneten, inerten organischen Lösungsmitteln, (Vgl. Winnacker-Küchler, 4. Auflage, Bd. 6, 570, Carl Hanser Verlag, München 1982). Erfindungsgemäß brauchbare Vertreter der Typen sind z.B. im Handel erhältlich. Eine gemessene Viskosität von  $\eta$  spec/c von 6 - 50 ml/g entspricht in etwa einem Molgewicht Mw von ca. 1 000 - 10 000. Ein Schmelzviskositätsindex (MFI) von 20 - 1 000 entspricht etwa einem Molgewicht Mw von 20 000 - 10 000. Die letztgenannten, höhermolekularen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren entsprechen dabei dem Typ der marktgängigen Schmelzkleber.

Die analytischen Bestimmungen (Molgewicht etc.) bei Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren können nach Brauer et al. Chem. Techn. 24, 630 - 635 (1977) vorgenommen werden. Die Bestimmung der Viskosität  $\eta$  spec/c wird im Anschluß an DIN 1342, DIN 51 562 und DIN 7745 vorgenommen.

Die Herstellung der Polyalkyl(meth)acrylate C) kann in an sich bekannter Weise durch (radikalische) Polymerisation aus den bekannten Monomeren der Formel I erfolgen

55



worin R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>2</sub> für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 6 - 26 vorzugsweise 8 - 24, insbesondere 12 - 20 Kohlenstoffatomen steht.

Vorzugsweise wird die Herstellung der Polyalkyl(meth)acrylate mittels Lösungspolymerisation und bei einer besonderen Ausführungsart in Anwesenheit der Komponenten A) oder/und B) vorgenommen.

- 5 Als Lösemittel LM kommen beispielsweise einschlägig vorbeschriebene, in welchen sich die Monomeren lösen, und die eine Polymerisation bei erhöhter Temperatur erlauben, infrage. Als Richtwert sei ein Siedepunkt von mindestens 50 Grad C bei 760 mm genannt.

Die Lösemittel LM fallen demnach z.B. in die Gruppe der Kohlenwasserstoffe wie Kerosin (Siedebereich 180 - 210 Grad C), der naphthenbasischen Öle, der paraffinbasischen Öle oder der Gasöle.

- 10 Im allgemeinen werden die Verhältnisse so gewählt, daß das gebildete Polymerisat zum Lösemittel LM im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 20 : 80, vorzugsweise 60 : 40 bis 25 : 75 steht.

Als Faustregel kann ein Gewichtsverhältnis Lösungsmittel LM zu Polymerisat von 1 : 1 angegeben werden.

Bei der Durchführung der Polymerisation der Monomeren der Formel I kann wie folgt verfahren werden:

- 15 In einem geeigneten Polymerisationsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden die Monomeren der Formel I in dem Lösungsmittel auf eine Temperatur oberhalb 50 Grad C erwärmt. Zweckmäßig wird zunächst über einen gewissen Zeitraum, z.B. eine Stunde lang ein Schutzgas wie z.B. Stickstoff oder ein Edelgas wie Argon oder Helium eingeleitet und weiter unter Schutzgas gearbeitet. Die Polymerisation wird durch an sich bekannte radikalische Initiatoren, vorzugsweise des lipophilen Typs, insbesondere Perverbindungen wie Butylperpivalat, tert. Butylperoctoat in Gang gebracht.
- 20 Der Initiatorzusatz liegt gewöhnlich im Bereich 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1967).

Zur Regelung des Molekulargewichts können auch Regler z.B. die bekannten Schwefelregler, insbesondere Mercaptane wie Dodecylmercaptan in den üblichen Mengen von 0,5 - 5 Gew.-% bezogen auf die Monomeren zugesetzt werden.

- 25 Als Gesamtpolymerisationsdauer kann üblicherweise ein Zeitraum von etwa 4 - 16 Stunden angenommen werden. Das Polymerisat kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Ausfällung, isoliert werden, zweckmäßig richtet man es jedoch so ein, daß es in Lösung weiterverarbeitet werden kann.

Die Polymerisation der Monomeren der Formel I in Anwesenheit der Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren bzw. -Terpolymeren kann in prinzipiell gleicher Weise vorgenommen werden:

- 30 Das Lösen der Polymeren A) und B) in Lösungsmitteln LM wird vorteilhaft durch Erwärmen beispielsweise auf Temperaturen im Bereich  $90 \pm 10$  Grad C unter Rühren unterstützt. Im weiteren werden vorteilhaft bei erhöhter Temperatur unter Berücksichtigung der Zerfallstemperaturen der verwendeten Initiatoren etwa bis 90 Grad C und unter einem Schutzgas die Monomeren der Formel I plus Initiator zudosiert, vorteilhaft mittels Dosierungspumpe und innerhalb eines gewissen Zeitraums, beispielsweise  $2 \pm 1/2$  Stunden.
- 35 Vorteilhafterweise gibt man nach Ende des Monomerzulaufs noch einmal Initiator zu, als Anhalt etwa 5 - 15 % der bereits zugesetzten Menge. Als Gesamtpolymerisationsdauer kann in der Regel etwa 4 - 16 Stunden angesetzt werden.

#### 40 Die Additive

Die erfindungsgemäßen Additive stehen in der Regel als relativ konzentrierte Polymerlösungen in den Lösungsmitteln LM zur Verfügung. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an Polymerisat in den Konzentraten 20 - 80 Gew.-%.

- 45 Man setzt sie vorteilhaft den Ölen bzw. Fraktionen, deren Fließfähigkeit bzw. Filtrierbarkeit zu verbessern ist, in solchen Mengen zu, daß diese 10 - 1 000 ppm vorzugsweise 50 bis 500 ppm an den polymeren Additionen gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten.

Die positive Wirkung der erfindungsgemäßen Additive zeigt sich besonders ausgeprägt in der Anwendung auf Mitteldestillate, vor allem bei Mitteldestillaten, die mehr als 0,5 Gew.-% n-Alkane mit Kettenlängen  $\geq 25$  C-Atome enthalten und speziell solchen Mitteldestillaten, deren Siedepunkt über 230 Grad bei 760 mm Druck liegt.

- 50 Vor allem zeigen sich die überragenden wachsablagerungsverhindernden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymermischungen in vollem Umfang nur bei Dieselkraftstoffen mit hohen Anteilen an langkettigen n-Alkanen, wie oben beschrieben. Meist handelt es sich dabei um "High Final Boiling"-Dieselkraftstoffe, teilweise aber auch um Dieselkraftstoffe mit normalem Siedeverlauf. In vielen Dieselkraftstoffen mit geringen Anteilen an langkettigen Alkanen treten dagegen die fließverbessernden Eigenschaften gegenüber den wachsablagerungsverhindernden in den Vordergrund.

## Vorteilhafte Wirkungen

Eines der Ziele, die sich die vorliegende Erfindung gesteckt hatte, bestand darin, Additive vor Verfügung zu stellen, die sowohl wachsauflagerungsverhindernde als auch fließverbessernde Wirkung, wenn nicht über den ganzen Bereich der Mitteldestillate so doch für wichtige Segmente derselben, aufweisen. Dieses Ziel konnte überraschenderweise durch die erfindungsgemäße Polymer-Kombination aus den Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) erreicht werden. Besonders hervorzuheben ist auch die vorzügliche Lagerstabilität von Konzentratformen der erfindungsgemäßen Additive, speziell bei Anwesenheit der Komponente C). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Vorteil einer verbesserten Lagerstabilität nicht durch generelle Abstriche bei der Wirksamkeit erkauft wird.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

CFPP steht für "Cold Filter Plugging Point". Die Bestimmung der Viskosität  $\eta_{sp/c}$  wird im Anschluß an DIN 1342, DIN 51 562 und DIN 7745 vorgenommen. Die Bestimmung der Schmelzviskosität [MFI] erfolgt nach DIN 53 735 bzw. ASTM 1268-62T.

Die vorstehend genannten Lösungsmittel LM sind wie folgt charakterisiert:

- Kerosin (Siedebereich 180 - 210 °C
  - Gasöle (Siedebereich 225 - 350 °C; vgl. DIN 51 567)
  - Paraffinbasierte Lösungsmittel, bestehend aus
- Fraktion 1 (Siedebereich 250 - 275 °C / Normaldruck Dichte  $d_{15} < 0,825$ )

Fraktion 2 (Siedebereich 275 - 300 °C / 53 mbar bei Dichte  $d_{15} < 0,876$ )

- Naphtenbasierte Lösungsmittel, bestehend aus

Fraktion 1 (Siedebereich 250 - 275 °C / Normaldruck bei Dichte  $d_{15} > 0,860$ )

Fraktion 2 (Siedebereich 275 - 300 °C / 53 mbar bei Dichte  $d_{15} > 0,934$ )

Die Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und -terpolymere, die in den folgenden Beispielen zur Anwendung kommen, besitzen einen Verzweigungsgrad zwischen 3 und 15 CH<sub>3</sub>-Gruppen pro 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen.

I. Herstellung der erfindungsgemäßen Additive aus den Komponenten A), B) und gegebenenfalls C).

## Allgemeine Vorschrift:

Die Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und gegebenenfalls Polyalkyl(meth)acrylate werden in dem in den jeweiligen Beispielen angegebenen Mischungsverhältnis in Kerosin (Siedepunkt 180 - 220 Grad C) durch Rühren bei 80 Grad C innerhalb 2 Stunden gelöst. Die Kerosinmenge wird so gewählt, daß in allen Fällen 50 %ige Lösungen resultieren.

Die nachfolgenden Beispiele 1 - 8 werden unter Verwendung der folgenden Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren bzw. -Terpolymeren hergestellt:

EVA-A1 = Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymer (61 : 28 : 11,  $\eta_{sp/c}$  (Xylol, 25 Grad C) = 16 ml/g)

EVA-A2 = Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, VA-Gehalt = 32 Gew.-%  $\eta_{sp/c}$  (Xylol, 25 Grad C) = 19 ml/g

EVA-B3 = Ethylenvinylacetat Copolymer, 28 Gew.-% VA, Melt Flow Index MFI 150 [g/10 min]

EVA-B4 = Ethylenvinylacetat Copolymer, 28 Gew.-% VA, MFI 400 [g/10 min]

EVA-B5 = Ethylenvinylacetat Copolymer, 28 Gew.-% VA, MFI 800 [g/10 min]

EVA-B6 = Ethylenvinylacetat Copolymer, 19 Gew.-% VA, MFI 12 [g/10 min]

EVA-B7 = Ethylenvinylacetat Copolymer, 18 Gew.-% VA, MFI 150 [g/10 min]

Beispiel	Zusammensetzung (Gewichtsteil)
1	50 T. EVA-A1 + 50 T. EVA-B3
2	66 T. EVA-A2 + 34 T. EVA-B4
3	50 T. EVA-A1 + 50 T. EVA-B5
4	80 T. EVA-A1 + 20 T. EVA-B3
5	50 T. EVA-A2 + 50 T. EVA-B3
6	95 T. EVA-A1 + 5 T. EVA-B6
7	90 T. EVA-A1 + 10 T. EVA-B7
8	70 T. EVA-A1 + 20 T. EVA-B5 + 10 T. PAMA-C1

15 Beispiel 9

In einem Rundkolben mit Säbelrührer und Rückflußkühler werden 712,5 EVA-A1 und 37,5 G EVA-B6 durch Rühren bei einer Temperatur von 90 Grad C in 750 g Kerosin (180 - 210 Grad C) gelöst. Anschließend wird der vorgelegten Lösung unter Stickstoff-Atmosphäre ein Gemisch aus 1 500 g Iso-C<sub>10</sub>-methacrylat und 22,5 g tert.-Butylperoctoat innerhalb von 2 Stunden mittels einer Dosierpumpe bei 90 Grad C zugesetzt. Nach Ende des Zulaufs werden weitere 1,5 g tert.-Butylperoctoat zugegeben. Die Gesamtpolymerisationsdauer beträgt 16 Stunden. Das Produkt enthält insgesamt 75 % Polymerisat, ist bei Raumtemperatur fließfähig  $\eta_{akt.}$  (40 Grad C) = 4 500 mPa\*s) und weißlichtrübe. Der Festpunkt liegt bei +5 Grad C. Das Polymerisat setzt sich zusammen aus 47,5 Teilen EVA-A1, 2,5 Teilen EVA-B6 und 50 Teilen Polyisodecylmethacrylat.

Das nachfolgende Beispiel 10 beschreibt die Herstellung der Komponente C).

30 Beispiel 10

Herstellung eines Poly-C<sub>16-18</sub>-alkylmethacrylates

In einem 2 l-Vierhalskolben wurden 600 g Talgfettmethacrylat, 600 g eines naphthenbasischen Öles mit einer Viskosität von 1,2 mm<sup>2</sup>/s bei 100 Grad C auf 75 Grad C erwärmt. 1 Stunde lang wurde N<sub>2</sub> eingeleitet, dann wurden 15 g Dodecylmercaptan und 4,8 g t-Butylperpivalat zugegeben. Nach 4 Stunden wurden erneut 1,2 g t-Butylperpivalat zugegeben. Nach 12 Stunden war die Polymerisation beendet.

$\eta_{sp}/c$  (20 Grad C, CHCl<sub>3</sub>) = 10 ml/g

Umsatz: 98,7 %.

II. Fließverbessernde Wirkung der Additive

Die Fließverbesserer gemäß den Beispielen 1 - 8 werden einer Reihe von Produkten aus dem Bereich der Mitteldestillate zugesetzt. Die mit DK1 bis DK7 bezeichneten Produkte werden im folgenden angegeben:

- DK 1 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer englischen Raffinerie
- DK 2 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer deutschen Raffinerie
- DK 3 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer deutschen Raffinerie
- DK 4 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer französischen Raffinerie
- DK 5 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer griechischen Raffinerie
- DK 6 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer deutschen Raffinerie
- DK 7 bezeichnet Dieselkraftstoff aus einer deutschen Raffinerie.

In der folgenden Tabelle wird der CFPP (nach DIN 51 428 bzw. J. of the Institute of Petroleum Vol., 52, (510)) angegeben.

EP 0 406 684 A1

5  
10

DK	Gehalt an n-Alkanen	Gehalt an n-Alkanen C > 25	CFPP	Siedeendpunkt
1	17 %	0,8 %	+2	390
2	22 %	0,9 %	+2	377
3	14 %	0,6 %	-3	370
4	14 %	0,9 %	+2	382
5	24 %	1,8 %	+10	395
6	17 %	0,9 %	+3	400
7	15 %	0,7 %	+2	391

15

Die Zusatzmengen der Additive beziehen sich jeweils auf die 50 %igen Lösungen der Beispiele 1 - 8 bzw. die 75 %ige des Beispiels 10, die vor der Zugabe erwärmt wurden.

20  
25

DK 1			
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)		
	100	200	500
1	-9	-12	-13
3		-13	-15
5		-12	-14
9	-7	-9	-12
Vgl. EVA-A1	-7	-9	-10
Vgl. EVA-A2			-10

30

DK 2			
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)		
	150	250	500
1	-4	-10	-11
2		-9	-10
3			-11
Vgl. EVA-A1	-1	-7	-9

35  
40

45

DK 3				
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)			
	50	100	300	400
1	-13	-16	-17	-17
3	-15	-15		-16
Vgl. EVA-A1	-11	-12	-13	-15
Vgl. EVA-B3	-3	-10		-14

50  
55

EP 0 406 684 A1

5

DK 4				
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)			
	50	100	200	400
1	-6	-8	-10	-11
3	-5	-9	-11	
8	-10	-11	-12	-14
9			-9	
Vgl. EVA-A1	+3	±0	-2	

10

15

DK 5			
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)		
	200	400	500
1			+4
8	+5	-4	-4
Vgl. EVA-A1			+6
Vgl. EVA-A2			+6

20

25

30

DK 6		
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)	
	200	500
4		-2
9		-3
8	-12	-14
Vgl. EVA-A1		-2
Vgl. EVA-A2		-1

35

40

45

DK 7		
Beispiel	Zusatzmenge (ppm)	
	100	150
6	-16	
7	-14	-16
9	-15	-17
Vgl. EVA-A1	-8	-12
Vgl. EVA-A2	-10	-13

50

55 III. "Wax antisetling"-Wirkung

Proben des additivierten DK werden in graduierte 20 ml Meßzylinder gefüllt und auf eine Temperatur 5 Grad C unterhalb des Cloud Point (CP) abgekühlt. Anschließend wird zeitabhängig die Sedimentation der

EP 0 406 684 A1

Paraffinkristalle beobachtet und in % Sedimentation angegeben. Die Bestimmung des Cloud Point (CP) erfolgt nach DIN 51 597.

5

DK 1: Zusatzmenge 500 ppm, T = -1 Grad C, CP = +4 Grad C.	
Beispiel	Sedimentation nach 100 Stunden
1	5 %
3	6 %
9	5 %
5	7 %
Vgl. EVA-A1	40 %
Vgl. EVA-A2	80 %

10

15

20

DK 2: Zusatzmenge 250 ppm, T = -3 Grad C, CP = +2 Grad C.		
Beispiel	Sedimentation nach:	
	30 Stunden	95 Stunden
9	45 %	64 %
1	52 %	64 %
2	53 %	68 %
3	51 %	63 %
Vgl. EVA-A1	72 %	80 %

25

30

35

DK 3: Zusatzmenge 200 ppm, T = -8 Grad C, CP = -3 Grad C.		
Beispiel	Sedimentation nach:	
	30 Stunden	80 Stunden
1	2 %	7 %
2	4 %	10 %
Vgl. EVA-A1	68 %	74 %

40

45

50

55

DK 4: Zusatzmenge 100 ppm, T = -3 Grad C, CP = +2 Grad C.

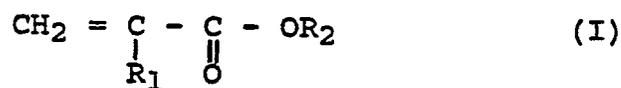
Beispiel	Sedimentation nach:		
	50 Stunden	100 Stunden	140 Stunden
1	2 %	5 %	7 %
3	1 %	3 %	4 %
9	4 %	7 %	10 %
Vgl. EVA-A1	11 %	35 %	65 %

DK 6: Zusatzmenge 500 ppm, T = -1 Grad C, CP = +4 Grad C.

Beispiel	Sedimentation nach	
	60 Stunden	170 Stunden
8	2 %	11 %
Vgl. EVA-A1	10 %	55 %
Vgl. EVA-A2	70 %	90 %

**Ansprüche**

- 1 Additive mit ablagerungsverhindernder Wirkung auf Paraffinkristalle und fließverbessernder Wirkung bei Mitteldestillaten auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive aus den Komponenten
- A) 20 - 95 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder eines Ethylen-Vinylacetat-Terpolymeren mit einer spezifischen Viskosität von  $\eta_{sp}/c = 5 - 50$  ml/g (gemessen bei 25 Grad C in Xylol) einem Vinylacetatgehalt von 25 -35 Gew.-% und einem Verzweigungsgrad von 3 bis 15 CH<sub>2</sub>-Gruppen pro 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen und
- B) 1 - 80 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Schmelzviskositätsindex von 20 bis 1 000 g/10 mm und einem Vinylacetatgehalt von 15 - 35 Gew.-% und
- C) 0 - 75 Gew.-Teilen eines Polyalkyl(meth)acrylats mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, aufgebaut sind.
2. Additive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive als Komponente C) 1 - 70 Gew.-Teile eines Polyalkyl(meth)acrylats mit 6 - 26, vorzugsweise 8 -24 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthalten.
3. Additive gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) durch Polymerisation von Monomeren der Formel I



worin R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl und R<sub>2</sub> für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 2 -26, vorzugsweise 8 - 24, insbesondere 12 - 20 Kohlenstoffatomen steht,

in Gegenwart der Komponenten A) und B) gewonnen wurde.

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)
Y	GB-A-2 207 924 (ROHM) * Insgesamt *	1,2	C 10 L 1/18
A	---	3	
Y	GB-A-2 189 251 (ROHM) * Patentansprüche; Zusammenfassung; Beisp.; Seite 3, Zeilen 27-51 *	1,2	
A	---	3	
Y	FR-A-2 073 842 (SHELL) * Insgesamt *	1,2	
Y	GB-A-1 112 808 (ESSO) * Insgesamt *	1,2	
D,Y	EP-A-0 254 284 (RUHRCHEMIE) * Insgesamt *	1	
Y	EP-A-0 003 489 (IMP. CHEM. IND.) * Insgesamt *	1	
A	US-A-3 862 825 (SWEENEY) * Insgesamt *	1	
D,A	DE-A-2 048 308 (BASF) * Insgesamt *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-10-1990	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.E.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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			