



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
06.05.92 Patentblatt 92/19

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10L 1/18**

②① Anmeldenummer : **90112914.8**

②② Anmeldetag : **06.07.90**

⑤④ **Mineralöle mit verbessertem Fließverhalten.**

③⑩ Priorität : **14.07.89 DE 3923249**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.01.91 Patentblatt 91/03

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
06.05.92 Patentblatt 92/19

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 344 644
DE-A- 1 770 695

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-B- 1 137 261
FR-A- 2 207 937
GB-A- 573 364
GB-A- 1 154 966
US-A- 3 275 427

⑦③ Patentinhaber : **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
W-6100 Darmstadt (DE)

⑦② Erfinder : **Müller, Michael, Dr.**
Pater-Delp-Strasse 32
W-6140 Bensheim 3 (DE)
Erfinder : **Grünig, Heinz, Dr.**
Kirchstrasse 9
W-6102 Pfungstadt (DE)

EP 0 407 906 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

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft Mineralöle und Mineralölprodukte mit verbessertem Fließverhalten, die eine Mischung aus definiert verschiedenartigen Polyalkyl(meth)acrylaten als Fließverbesserer enthalten.

Stand der Technik

- 10 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 Ölmatrix in Lösung. Die Technik hat polymere Fließverbesserer, beispielsweise sogenannte "Pour Point-Erniedriger", entwickelt, die den "Pour Point" (= Temperatur, bei der das Öl gerade noch fließt, vgl. DIN 51 597) bereits in Kon-
- 15 zentrationen zwischen 0,05 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. (Vgl. Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 20, S. 548, Verlag Chemie 1981).

- Polymere auf Basis von (Meth)acrylsäureestern langkettiger Alkanole ($C > 12$) gelten zu recht als wirksame
- 20 Fließverbesserer für Rohöle (vgl. DE-A 17 70 695). Polybehenylacrylat kann z.B. als Prototyp eines Fließverbesserers für Rohöle gelten. Polybehenylacrylat kristallisiert selbst bei einer Temperatur von + 20 Grad C (bestimmt in 0,1 %iger Konzentration in Isooctan durch "Cloud Point"-Messung nach DIN 51 597 bzw. ASTM D 97 -66), und erfüllt sehr gut die Voraussetzungen, um mit den langkettigen Paraffinen im Rohöl in Wechselwirkung treten zu können. Der Verwendung von Polybehenylacrylat und vergleichbaren langkettigen Poly-
- 25 acrylaten steht freilich der hohe Preis der Ausgangsstoffe im Wege.

- In EP-A-O 344 644 werden paraffinhaltige Mineralöle aus der Gruppe der Rohöle, Vakuum-Gasöle und Rückstandsöle mit verbesserten Fließeigenschaften beschrieben, wobei den Mineralölen gemeinsam ist, daß der Beginn der Paraffinkristallisation bei einer Temperatur < 30 Grad C liegt und daß sie einen Gehalt von 1 bis 10 000 ppm mindestens eines Polymeren P ausgewählt aus der Klasse der Polyalkyl(meth)acrylate oder
- 30 der Polydialkylfumarate besitzen, deren Kristallisationsbeginn unterhalb 15 Grad C liegt.

Aufgabe und Lösung

- Auch bei Kenntnis der grundlegenden Lehre des Standes der Technik, wonach langkettige Alkylester, insbesondere C_{18} - C_{24} -Alkylester der (Meth)acrylsäure das Tieftemperatur- Fließverhalten von Rohölen verbessern können, war keine technische Regel zu erkennen, die zu einer Optimierung der fließverbessernden Wirkung von Polyalkyl(meth)acrylaten hätte beitragen können.

- Dessen ungeachtet stellten die relativ hohen Kosten der beschriebenen Fließverbesserer des Standes der Technik eine Herausforderung dar, nach kostengünstigeren und wenn möglich gleichartigen oder besseren
- 40 Lösungen zu suchen.

- Als eine signifikante Kenndate zur Bestimmung der fließverbessernden Wirkung kann beispielsweise der Beginn der Paraffinkristallisation in den Ölen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. (Zu den Bestimmungsmethoden vgl. A. Ecker in "Erdöl und Kohle" Bd. 38 (6) 281 (1985); A. Ecker, Erdöl, Erdgas 101, 154 (1982); R.L. Blaine, NGLI-Spokesman, June 1976).

- 45 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.

- 50 Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Mischungen von Polyalkyl(meth)acrylaten die Forderungen der Technik in besonderem Maße erfüllen. Dies ist umso unerwarteter, als die eine dieser Polyalkyl(meth)acrylat-Komponenten als an sich unwirksam oder zumindest als ziemlich schlecht wirksam eingestuft werden muß. Es liegt also ein synergistischer Effekt vor. Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Mineralöle und Mineralölprodukte mit verbessertem Fließverhalten, aus der Gruppe der Rohöle, Vakuum-Gasöle oder Rückstandsöle mit einem Gehalt an langkettigen Polyalkyl(meth)acrylaten, wobei die langkettigen Polyalkyl(meth)acrylate
- 55 eine Mischung aus

- A) einem Polyalkyl(meth)acrylat P1 mit Beginn der Kristallisation bei Temperaturen oberhalb 15 Grad C (gemessen als Cloud Point gemäß DIN 51 597 einer 0,1 %igen Lösung in Isooctan) und

B) einem Polyalkyl(meth)acrylat P2 mit Beginn der Kristallisation bzw. Segregation bei Temperaturen gleich oder unterhalb 15 Grad C, mit der Maßgabe, daß zwischen dem Beginn der Kristallisation bei den Polyalkyl(meth)acrylaten nach A) und dem Beginn der Kristallisation bzw. Segregation der Polyalkyl(meth)acrylate nach B) eine Temperaturdifferenz von mindestens 5 Grad C, vorzugsweise 10 Grad C besteht,

darstellen.

Die beiden Polymerkomponenten P1 und P2 stehen vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 1 : 50 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 10 bis 10 : 1 zueinander.

10 Die Polyalkyl(meth)acrylate P1 und P2

Bekanntlich tritt bei Polyacryl- und -methacrylsäureestern von langkettigen Alkoholen im Unterschied zu den Estern niederer Alkohole eine Tendenz zur Kristallisation (Seitenkettenkristallisation) ein, wobei die Lage des Schmelzpunkts von der Kohlenstoff-Zahl bzw. der Seitenkettenlänge der Zahl und Verteilung im Homo- bzw. Copolymerisat maßgeblich beeinflusst wird.

Die Polyalkyl(meth)acrylate P1 vom Typ A mit einer Assoziationstemperatur oberhalb 15 Grad C, werden in der Regel aus Monomeren mit einem Alkylrest $> C_{18}$ gebildet sein, bzw. maßgebliche Anteile derselben enthalten. Insbesondere eignen sich die Polyalkyl(meth)acrylate von C_{18} - C_{26} -Alkanolen, speziell von C_{18} - C_{24} -Alkanolen, insbesondere Polybehenylacrylat (Polymer P1-a).

Die erfindungsgemäß geforderten Polyalkyl(meth)acrylate P2 vom Typ B) mit einer Assoziationstemperatur (Kristallisationsbeginn) < 15 Grad C stellen Polymerisate von Estern der Acryl- bzw. der Methacrylsäure, insbesondere mit längerkettigen Alkanolen (ab C_1 , vorzugsweise ab C_8 und bis C_{40}) also auch solche mit C_{16} - C_{24} -Alkylresten dar, wobei aber die Auswahl so getroffen wird, daß besagtes Merkmal der Assoziationstemperatur (< 15 Grad C) erfüllt wird. Dabei kann von folgenden Auswahlkriterien Gebrauch gemacht werden:

- Polymerisation oder Copolymerisation von Estern der Acrylsäure mit Alkylresten < 18 C-Atomen, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.
- 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 $< C_{10}$ oder verzweigten Alkylresten mit C_1 bis C_{40} .

Beispielsweise erfüllen folgende Polymertypen die besagte Bedingung:

Polytalgfettacrylat (C_{16} - C_{18} -Alkylacrylat) = P2-a,

Polybehenylmethacrylat (C_{18} - C_{24} -Alkylmethacrylat) = P2-b

Copolymerisat aus Behenylacrylat (C_{18} - C_{24} -Alkylacrylat) und Isodecylacrylat = P2-c.

Die Molgewichte der Polymerisate P1 bzw. P2 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 Verwendung an sich bekannter Regler, beispielsweise vom Typ der Schwefelregler, sichergestellt. (Vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin 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. 209 749, J. Wiley 1982).

Die Ausgangsmonomeren 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 Polymerisationsverfahren 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 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 Temperatur, vorzugsweise ab 60 Grad C, insbesondere bei 70 - 90 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 erneute Initiatorzugabe und wenn nötig durch Erwärmen die Nachpolymerisation eingeleitet werden. Im allgemeinen ist die Polymerisation innerhalb von ca. 5 Stunden abgeschlossen.

Die Mineralöle

Bei den Mineralölen bzw. Mineralölprodukten, deren Eigenschaften, insbesondere deren temperaturabhängiges Fließverhalten durch die vorliegende Erfindung verbessert wird, handelt es sich vorwiegend um Mineralölprodukte aus den folgenden Gruppen:

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

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

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 DSC.

Im allgemeinen 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.

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 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 80 Grad C zu. Die Wirkung der fließverbessernden Additive bleibt über den normalerweise zu fordernden Zeitraum erhalten. Neben den erfindungsgemäßen Polymeren P1 und P2 bedarf es nicht notwendig eines weiteren Zusatzes von Fließverbesserern, jedoch können noch weitere Komponenten wie z.B. Demulsifier zugesetzt werden.

Vorteilhafte Wirkungen

Die ausgezeichnete fließverbessernde Wirkung der Mischungen aus A) plus B) war umso weniger voraussehen, als die Polymerisate P2 mit ihren Eigenassoziationstemperaturen unterhalb 15 Grad C an sich unwirksam oder zumindest schlecht wirksam sind. In der Kombination erhält man - bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymerisats - eine bessere bis gleichgute Wirksamkeit, wie mit der Polymerkomponente P1 allein.

In jedem Fall beobachtet man eindeutig synergistische Effekte. Selbst im Falle einer nicht überlegenen sondern nur gleichguten Wirkung lägen - wegen der besserern Zugänglichkeit bzw. dem niederen Preis der zweiten Komponente - bedeutende Vorteile vor.

Für das unerwartete Zusammenwirken der beiden Polymerkomponenten P1 und P2 läßt sich eine Modellvorstellung entwickeln, deren Stichhaltigkeit jedoch ohne Einfluß auf die vorliegende technische Lehre sein soll: In einer ersten Phase beeinflußt die Komponente mit der höheren Eigenassoziationstemperatur die Kristallisation der langkettigen Rohöl-Paraffine. In einer zweiten "Tieftemperaturphase" wird die zweite Komponente mit niedrigerer Eigenassoziationstemperatur wirksam. Daraus lassen sich gewisse Auswahlkriterien für bevorzugte Kombinationen ableiten, die aber nur als grobe Faustregeln zu verstehen sind, da es Ausnahmen und Überschneidungen gibt:

Für Polybehenylacrylat als Komponente A) kann z.B. von folgendem Ansatz ausgegangen werden:

In Rohölen, in denen Polybehenylacrylat den Pour Point höchstens bis 0 Grad C absenkt, sind Mischkomponenten B) mit Eigenkristallisationstemperaturen zwischen 0 und 15 Grad C vorteilhaft. In Rohölen, in denen mit Polybehenylacrylat der Pour Point auf unter -5 Grad C abgesenkt werden kann, sind Mischkomponenten B) mit Eigenassoziationstemperaturen <- 5 Grad C optimal.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

Beispiel 1

5 Herstellung von Polybehenylacrylat P1-a

In einem 100 l-Rührkessel wurden 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 wurden 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 wurde mit 0,077 kg Dodecylmercaptan und 0,051 kg t-Butylperbenzoat versetzt und bei 130 Grad C 3 Stunden lang nachpolymerisiert.

Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 560 000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) = 48 ml/g

CP (0,1 % Isooctan) = 19,5 Grad C.

15 Anstelle von Behenylacrylat kann z.B. auch (ALFOL 20+)-acrylat (Acrylester von C20, C22, C24-Alkohol) eingesetzt werden.

Beispiel 2

20 Herstellung von Polybehenylmethacrylat P2-b

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

Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 24 300 g/mol

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) = 11 ml/g

CP (0,1 % in Isooctan) = - 2 Grad C

30

Beispiel 3

Herstellung von Polytagfettacrylat P2-a

35 In einem 200 l-Kessel wurden 102 kg Tagfettacrylat (C16-18-Acrylat), 18 kg 100 N-Öl und 2,55 kg Dodecylmercaptan vorgelegt. Die Mischung wurde durch Zugabe von CO₂-Eis entgast und anschließend auf 70 Grad C erwärmt. Dann wurden 0,612 kg t-Butylperpivalat zugegeben. Die Temperatur stieg auf 142 Grad C an. 1 und 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze wurden bei 130 Grad C jeweils 0,204 kg Dodecylmercaptan und 0,102 kg t-Butylperbenzoat zugegeben. Nach 5 Stunden war die Polymerisation abgeschlossen.

40 Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 20 100 g/mol

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) = 9,3 ml/g

CP (0,1 % in Isooctan) = 9,5 Grad C.

Beispiel 4

45

Herstellung von Polytagfettacrylat P2-a'

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

Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 118 000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) = 21 ml/g

55 CP (0,1 % in Isooctan) = + 10 Grad C

Beispiel 5

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylmethacrylat und Methylmethacrylat P2-c

- 5 In einem 200 l-Rührkessel wurden 67,1 kg Behenylmethacrylat (C18-24-Methacrylat), 7,9 kg Methylmethacrylat, 75 kg 100 N-Öl und 1,875 kg Dodecylmercaptan vorgelegt. Die Mischung wurde durch Zugabe von CO₂-Eis entgast und auf 70 Grad C erwärmt. Anschließend wurden 0,3 kg t-Butylperpivalat zugegeben, worauf die Temperatur auf 94 Grad C anstieg. 5 Stunden nach Reaktionsbeginn wurden bei 70 Grad C erneut 0,075 kg Dodecylmercaptan und 0,15 kg t-Butylperpivalat zugesetzt. Nach weiteren 6 Stunden bei 70 Grad C war die Polymerisation abgeschlossen.
- 10
- | | |
|--|----------------|
| Mw (GPC, PMMA-Eichung) | = 26 000 g/mol |
| η _{sp} /c (CHCl ₃ , 20 Grad C) | = 11 ml/g |
| CP (0,1 % in Isooctan) | = -7 Grad C |

15 Beispiel 6

Herstellung von Poly(C16-18-Alkylmethacrylat) P2-d

- 20 In einem 150 l-Rührkessel wurden 4,889 kg C16-18-Alkylmethacrylat (z.B. auf Basis Alfol 1618 SR-Alkohol der Condea), 44,0 kg 100 N-Öl und 0,172 kg t-Butylperoctoat vorgelegt. Nach dem Entgasen mit CO₂-Eis wurde auf 85 Grad C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb 3,5 Stunden 51,111 kg C16-18-Alkylmethacrylat und 0,153 kg t-Butylperoctoat mittels einer Dosierpumpe zugegeben. 2 Stunden nach Zulaufende wurden erneut 0,112 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden war die Polymerisation abgeschlossen.
- 25
- | | |
|--|-----------------|
| Mw (GPC, PMMA-Eichung) | = 220 000 g/mol |
| η _{sp} /c (CHCl ₃ , 20 Grad C) | = 44 ml/g |
| CP (0,1 % in Isooctan) | = -14 Grad C |

Beispiel 7

30 Herstellung von Poly(C12-18-alkylmethacrylat) P2-e

- In einem 150 l-Rührkessel wurden 2,967 kg eines C12-18-Alkylmethacrylates (mittlere C-Zahl 14, 18 % verzweigt, z.B. auf Basis einer Mischung aus Dobanol 25 L^R der Shell und Talgfettalkohol), 26,7 kg 100 N-Öl und 0,083 kg t-Butylperoctoat vorgelegt, mit CO₂-Eis entgast und auf 85 Grad C erwärmt. Innerhalb von 3,5 Stunden wurden dann 37,033 kg C12-18-Alkylmethacrylat und 0,0741 kg t-Butylperoctoat zudosiert. 2 Stunden nach Zulaufende wurden erneut 0,08 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden wurde mit 33,3 kg 100 N-Öl verdünnt.
- 35
- | | |
|--|-----------------|
| Mw (GPC, PMMA-Eichung) | = 410 000 g/mol |
| η _{sp} /c (CHCl ₃ , 20 Grad C) | = 65 ml/g |
| CP (0,1 % in Isooctan) | = < -45 Grad C |
- 40

Beispiele 8 - 12:

- 45 Die Polymere P1-a - P2-e wurden als 10 %ige Lösung in Xylol den Rohölen bei 80 Grad C zugesetzt. Alle Dosierungen beziehen sich auf Polymerisat. Die Pour Points wurden in Anlehnung an DIN 51 597 mit einem automatischen Meßgerät der Fa. Herzog, Lauda, bestimmt. Die Pour Points in Beispiel 8 wurden nach DIN 51 597 (ASTM 097-66) bestimmt.

Die Beispiele belegen bessere Wirksamkeit der Mischungen gegenüber den Einzelkomponenten.

50

55

Beispiel 8

5 Indisches Rohöl, 23,4 % n-Alkangehalt, Pour Pont ohne
Zusatz = 30 Grad C

10	Fließverbesserer = Polymer	75 ppm	150 ppm
	P1-a	+ 15	+ 12
	P2-b	+ 30	+ 30
15	P3	+ 30	+ 27
	P1-a : P2-b = 1 : 1	+ 12	+ 9
	P1-a : P2-a = 2 : 1		+ 9
20	= 1 : 1	+ 12	+ 6
	= 1 : 2		+ 9
	= 1 : 3		+ 9

25 Beispiel 9

Ostsee-Rohöl, 8,6 % n-Alkangehalt, Pour Point ohne Zusatz
30 =
12 Grad C.

35	Fließverbesserer = Polymer	4 ppm	8 ppm	16 ppm	30 ppm
	P1-a	+ 10	+ 5	+ 2	- 15
40	P2-d				+ 10
	P1-a : P2-d = 1 : 1		- 8		
	= 1 : 4	- 7	- 8	- 16	
45	= 1 : 9	+ 3	+ 0	- 2	

50

55

Beispiel 10

5 Nordsee-Rohöl, 10,2 % n-Alkangehalt, Pour Point ohne
Zusatz = + 6 Grad C

10	Fließverbesserer = Polymer	10 ppm	20 ppm	500 ppm
	P1-a	- 15	- 19	
15	P2-c		+ 3	
	P2-d		+ 6	+ 6
	P2-e		+ 6	
20	P1-a : P2-c = 1 : 1	- 20	- 22	
	P1-a : P2-d = 1 : 1	- 16	- 24	
	= 1 : 4		- 14	
	P1-a : P2-e = 1 : 1		- 14	
25	= 1 : 4		- 8	

30 Beispiel 11

Pakistanisches Rohöl, 23,6 % n-Alkangehalt, Pour Point =
35 + 19 Grad C

40	Fließverbesserer = Polymer	250 ppm	500 ppm	1000 ppm
	P1-a			- 7
	P2-a'	- 3	- 11	- 14
45	P1-a : P2-a' = 1 : 1	- 3	- 11	- 18
	= 1 : 4	- 7	- 13	- 18
	= 1 : 9	- 9	- 18	- 18

50

55

Beispiel 12

5 Pakistanisches Rohöl, 23,0 % n-Alkangehalt, Pour Point =
+ 9 Grad C

10 Fließverbesserer = 100 ppm
Polymer

	P1-a	- 2
15	P2-a'	+ 3
	P1-a : P2-a' = 1 : 1	- 5
		= 1 : 4
		= 1 : 9

Beispiel 13

25 Norddeutsches Vakuumgasöl, 2,2 % n-Alkan-Gehalt, Pour
Point ohne Zusatz = 21 Grad C

30	<u>Fließverbesserer = Polymer</u>	1000 ppm
	P1 - a	+2
	P2 - a	-2
35	P1 - a : P2 - a = 1 : 1	-3
	= 1 : 4	-4
	= 1 : 6	-5

Patentansprüche

1. Mineralöle und Mineralölprodukte mit verbessertem Fließverhalten aus der Gruppe der Rohöle, Vakuum-Gasöle oder Rückstandsöle, mit einem Gehalt an langkettigen Polyalkyl(meth)acrylaten, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Polyalkyl(meth)acrylate eine Mischung aus

50 A) einem Polyalkyl(meth)acrylat P1 mit Beginn der Kristallisation bei Temperaturen oberhalb 15 Grad C (gemessen als Cloud Point gemäß DIN 51 597 einer 0,1 %igen Lösung in Isooctan) und
B) einem Polyalkyl(meth)acrylat P2 mit Beginn der Kristallisation bei Temperaturen bei oder unterhalb 15 Grad C,
mit der Maßgabe, daß zwischen dem Beginn der Kristallisation bei den Polyalkyl(meth)acrylaten P1 und dem Beginn der Kristallisation der Polyalkyl(meth)acrylate P2 eine Temperaturdifferenz von mindestens
55 5 Grad C besteht,
darstellen.

2. Mineralöl-Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Polyalkyl(meth)acrylate im Bereich 1 : 50 bis 50 : 1, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1 liegt.

3. Mineralöl-Gemisch gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkyl(meth)acrylat P1 aus Acrylsäureestern von C₁₈-C₂₄-Alkanolen aufgebaut ist.

5 Claims

1. Mineral oils and mineral oil products with an improved flow behaviour from the group of crude oils, vacuum gas oils or residual oils, containing long-chain polyalkyl(meth)acrylates, characterised in that the long-chain polyalkyl(meth)acrylates are a mixture of

10 A) a polyalkyl(meth)acrylate P1 which starts to crystallize at temperatures above 15 degrees C (measured as cloud point according to DIN 51597 of a 0.1% solution in isooctane) and

B) a polyalkyl(meth)acrylate P2 which starts to crystallize at temperatures at or below 15 degrees C, with the proviso that between the commencement of the crystallization of the polyalkyl(meth)acrylate P1 and the commencement of the crystallization of the polyalkyl(meth)acrylate P2, there is a temperature difference of at least 5 degrees C.

2. Mineral oil mixture according to claim 1, characterised in that the weight ratio of the polyalkyl(meth)acrylate is in the range from 1 : 50 to 50 : 1, preferably 1 : 10 to 10 : 1.

3. Mineral oil mixture according to claims 1 and 2, characterised in that the polyalkyl(meth)acrylate P1 is synthesised from acrylic esters of C₁₈-C₂₄-alkanols.

20

Revendications

25 1. Huiles minérales et produits d'huiles minérales à caractéristiques d'écoulement améliorées, du groupe des pétroles bruts, des gazoles obtenus par distillation sous vide ou des résidus de distillation, contenant des poly(méth)acrylates d'alkyle à longue chaîne, caractérisés en ce que les poly(méth)acrylates d'alkyle représentent un mélange

A) d'un poly(méth)acrylate d'alkyle P1 présentant un début de cristallisation à des températures supérieures à 15°C (mesuré en tant que point de trouble, selon DIN 51 597, d'une solution à 0,1% dans de l'isooctane) et

30 B) d'un poly(méth)acrylate d'alkyle P2 présentant un début de cristallisation à des températures de l'ordre de 15°C ou au-dessous, étant spécifié qu'entre le début de la cristallisation pour les poly(méth)acrylates d'alkyle P1 et le début de la cristallisation des poly(méth)acrylates d'alkyle P2, il existe une différence de température d'au moins 5°C.

35 2. Mélange à base d'huiles minérales selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en poids des poly(méth)acrylates d'alkyle se situe dans la gamme de 1:50 à 50:1, de préférence de 1:10 à 10:1.

3. Mélange à base d'huiles minérales selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le poly(méth)acrylate d'alkyle P1 est constitué par des esters d'acide acrylique et d'alcanols en C₁₈-C₂₄.

40

45

50

55