

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 486 836 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91118118.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C10L 1/18**

(22) Anmeldetag: **24.10.91**

(30) Priorität: **14.11.90 DE 4036227**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.92 Patentblatt 92/22

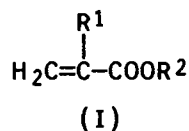
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Konrad, Gerd, Dr.**
Albert-Einstein-Allee 33
W-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Wenderoth, Bernd, Dr.**
Schwalbenstrasse 26
W-6840 Lampertheim(DE)
Erfinder: **Barthold, Klaus, Dr.**
Paulusbergstrasse 4
W-6800 Mannheim 51(DE)
Erfinder: **Schwartz, Erich, Dr.**
Mohnstrasse 37
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Raubenheimer, Hans-Juergen**
Benzstrasse 6
W-6834 Ketsch(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
W-6703 Limburgerhof(DE)

(54) **Erdölmitteldestillate mit verbesserten Flieseigenschaften in der Kälte.**

- (57) Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, enthaltend geringe Mengen
- A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und
- B) Copolymere, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formeln I als auch II bestehen,



und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^3$ (II),

wobei

R^1 Wasserstoff oder Methyl, R^2 für C_8 - bis C_{18} -Alkyl und R^3 für C_{18} - bis C_{28} -Alkyl steht und das Gewichtsverhältnis A zu B 40 bis 60 bis 95 zu 5 beträgt.

EP 0 486 836 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Erdölmitteldestillate, die geringe Mengen eines herkömmlichen Fließverbesserers auf Ethylenbasis und Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern langkettiger n-Alkanole mit langkettigen Alkylvinylethern enthalten und sich durch verbesserte Fließeigenschaften in der Kälte auszeichnen.

Mitteldestillate wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, die durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls und in Abhängigkeit von der Verarbeitungsweise in der Raffinerie unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Insbesondere der Anteil an langkettigen n-Paraffinen bestimmt das Kältefließverhalten derartiger Destillate. Beim Abkühlen scheiden sich die n-Paraffine als plättchenförmige miteinander verzahnte Kristalle aus, die ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen (Kartenhausstruktur), worin große Mengen noch flüssigen Destillats eingeschlossen und immobilisiert werden. Der Kristallisation der n-Paraffine geht eine Abnahme der Fließfähigkeit und Zunahme der Viskosität parallel. Dadurch wird die Zufuhr von Mitteldestillaten zu den Verbrennungsaggregaten erschwert, die ausgefallenen Paraffine verstopfen vorgeschaltete Filter, so daß es im Extremfall zum völligen Erliegen der Zufuhr kommen kann.

Es ist seit langem bekannt, daß durch Zusatz sogenannter Fließverbesserer dem Verstopfen der Filter bei tiefen Temperaturen begegnet werden kann. Die Additive sorgen durch Keimbildung für die Ausbildung vieler kleiner anstelle weniger großer Paraffinkristalle. Gleichzeitig ändern sie deren Kristallmodifikation, so daß es nicht zur Ausbildung der oben beschriebenen Plättchen kommt. Die bei Anwesenheit von Fließverbesserern gebildeten Paraffinkristalle sind so klein, daß sie die Filter passieren können oder sie bauen einen Filterkuchen auf, der für den noch flüssigen Anteil des Mitteldestillats durchlässig ist, so daß auch bei tiefen Temperaturen ein störungsfreier Betrieb sichergestellt wird.

In zunehmendem Maße treten in den Raffinerien Mitteldestillat-Schnitte auf, bei denen die Standard-Fließverbesserer ungenügend wirken oder sogar ganz versagen. Dies trifft besonders bei sogenannten hochgeschnittenen Ölen also Fraktionen mit hohem Siedeende (S.E. > 370 °C) zu. Das Siedeverhalten ist jedoch nicht das einzige Kriterium. So kommt es vor, daß bei zwei Fraktionen mit ähnlicher Siedekurve aber unterschiedlicher Provinienz des Basis-Rohöls der Standard-Fließverbesserer in einem Öl gut anspricht, im anderen Öl jedoch nicht. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird nach DIN 51 428 indirekt durch Messung des "Cold Filter Plugging Points" (CFPP) ausgedrückt.

Als Standard-Kältefließverbesserer werden an sich bekannte Ethylencopolymere, vor allem Copolymere aus Ethylen und ungesättigten Estern, wie sie z.B. in der DE-A-21 02 469 oder der EP-A-84 148 beschrieben werden, verwendet.

In der Technik werden jedoch neue Fließverbesserer oder Kombinationen benötigt, die auch bei den oben beschriebenen kritischen Ölen gute Wirksamkeit zeigen.

Aus der DE-A-16 45 785 ist die Verwendung von Polymeren mit unverzweigten, gesättigten Seitenketten mit mindestens 18 Kohlenstoffatomen zum Herabsetzen des Fließpunktes von wachshaltigem Heizöl bekannt. Dies sind z.B. Homo- oder Copolymere von Alkylestern ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren sowie Homo- oder Copolymere verschiedener Alkylvinylether.

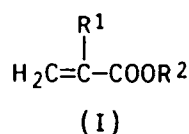
Die DE-A-20 47 448 beschreibt den Zusatz einer Mischung, bestehend aus Polyvinylethern und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, zu paraffinbasischen Rohölen.

In der EP-A-360 419 werden Mitteldestillate beschrieben, die Polymere aus Vinylethern mit Kohlenwasserstoffresten von 1 bis 17 Kohlenstoffatomen enthalten. Als Comonomere sind u.a. Alkylacrylate bzw. -methacrylate genannt. In den Beispielen werden jedoch nur Polymere aus Alkylvinylethern mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette beschrieben. Diese C₁-bis C₄-Vinylether sind mit Malein- bzw. Fumarsäurederivaten copolymerisiert. Beispiele für Copolymere mit Acrylsäurederivaten werden nicht angegeben. Die beanspruchten Additive können zusammen mit anderen Fließverbesserern eingesetzt werden.

Bezüglich ihrer Wirksamkeit als Kältefließverbesserer in Mitteldestillaten lassen diese Polymeren jedoch noch zu wünschen übrig.

Es bestand deshalb die Aufgabe, Zusätze zu Mitteldestillaten zu finden, die eine bessere Wirksamkeit als Kältefließverbesserer besitzen.

Demgemäß wurde nun gefunden, daß Erdölmitteldestillate, enthaltend geringe Mengen von A bekannten Fließverbesserern auf Ethylenbasis und B Copolymeren, die zumindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formel I als auch II bestehen,



und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^3$ (II),

10 wobei

R^1 Wasserstoff oder Methyl,

R^2 C_8 - bis C_{18} -Alkyl und

R^3 C_{18} - bis C_{28} -Alkyl bedeuten,

diese Anforderungen erfüllen.

15 Das Gewichtsverhältnis von Monomeren gemäß Formel I zu Monomeren gemäß Formel II liegt zwischen 10:90 und 95:5, bevorzugt zwischen 40:60 und 95:5 und besonders bevorzugt zwischen 60:40 und 90:10 und das Verhältnis von Fließverbesserer A zu Copolymer B liegt zwischen 40:60 und 95:5, bevorzugt zwischen 60:40 und 95:5 und besonders bevorzugt zwischen 70:30 und 90:10.

Die Alkylreste R^2 und R^3 sind bevorzugt geradkettig und unverzweigt. Es können jedoch auch bis zu 20 Gew.-% cyclische und/oder verzweigte Anteile enthalten sein.

Beispiele für Monomere gemäß Formel I sind n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-Tetradecyl(meth)acrylat, n-Hexadecyl(meth)acrylat und n-Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen davon.

25 Beispiele für Monomere gemäß Formel II sind n-Octadecylvinylether, n-Eicosylvinylether, n-Docosylvinylether, n-Tetracosylvinylether, n-Hexacosylvinylether und n-Octacosylvinylether sowie Mischungen davon.

Die Copolymeren B bestehen zu mindestens 70 Gew.-% aus Monomeren gemäß Formeln I und II. Zusätzlich können noch bis zu 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten sein, wie z.B. Styrol, Alkylstyrole, geradkettige oder verzweigte Olefine mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Vinylester von C_1 - bis C_5 -Carbonsäuren, Acrylnitril, N-Alkyl-substituierte Acrylamide, N-haltige, ethylenisch ungesättigte Heterocyklen wie Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol oder Vinylpyridin, hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Monomere wie Butandiolmonoacrylat, Hexandiolmonoacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat sowie (Meth)acrylsäureester aus C_1 - bis C_8 -Alkanolen wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat u.a., sowie Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureester aus C_1 - bis C_{28} -Alkanolen.

30 Beispiele für die Fließverbesserer A sind die bereits erwähnten, in DE-A-21 02 469 und EP-A-84 148 beschriebenen Polymeren, wie Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat bzw. mit Estern der (Meth)acrylsäure, die sich von Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten. Ebenfalls geeignet sind Mischungen mehrerer Copolymerer aus Ethylen und Vinylacetat (EP-A-261 951, Additiv A), Copolymere aus Ethylen mit α -Olefinen (EP-A-261 957, Additiv D) sowie die in der DE-A-36 24 147 angegebenen Mischungen aus Terpolymeren aus Ethylen, Vinylacetat und Diisobuten mit oxidiertem Polyethylenwachs. Besonders bevorzugt sind Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat.

Die Copolymeren B zeigen zusammen mit Fließverbesserern synergistische Wirkungen. Obwohl die Copolymeren B alleine keine oder nur geringe fließverbessernde Wirkung zeigen, übertrifft die Kombination von A und B die Einzelwirksamkeiten bei weitem.

45 Die Monomeren gemäß Formel I sind leicht zugänglich. Sie können nach den bekannten Verfahren der Veresterung erhalten werden. Beispielsweise erhitzt man eine Lösung aus (Meth)acrylsäure und einem Alkanol oder einer Mischung verschiedener Alkanole in einem organischen Lösungsmittel unter Zusatz der üblichen Polymerisationsinhibitoren, z.B. Hydrochinonderivaten und Veresterungskatalysatoren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern zum Sieden und entfernt das gebildete Reaktionswasser durch azeotrope Destillation. Da Vinylether unter sauren Bedingungen kationisch polymerisieren können bzw. sich bei Anwesenheit von Wasser und Säure unter Bildung von Acetaldehyd zersetzen, der die radikalische Polymerisation stört, ist die Neutralisation der Katalysatorsäure sowie überschüssiger (Meth)acrylsäure mit z.B. Aminen oder deren Entfernung durch Waschen der Esterlösung mit alkalischen Mitteln und Wasser zur Herstellung der Copolymeren B angezeigt. Besonders reine Ester können durch 50 Destillation der vorgereinigten Esterlösung erhalten werden.

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung der Monomeren gemäß Formel I ist die Umsetzung von (Meth)acrylsäurechlorid oder -anhydrid mit den entsprechenden Alkanolen sowie die als Umesterung bekannte Umsetzung von niederen (Meth)acrylsäureestern mit den entsprechenden C_8 - bis C_{18} -Alkanolen unter

Zusatz saurer oder basischer Katalysatoren und destillativer Entfernung des niederen Alkanols. Auch bei diesen Herstellverfahren sollte der Ester soweit aufgearbeitet werden, daß keine Säure mehr vorhanden ist.

Die Vinylether gemäß Formel II sind nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Alkanolen mit Acetaldehyd und anschließender Wasserabspaltung bzw. durch katalytische Addition von Acetylen an Alkanole erhältlich. Besonders reine Monomere können auch hier durch Destillation erhalten werden. Bei Vinylethern mit mehr als 20 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil ist die unzersetzte Destillation technisch schwierig durchzuführen. In diesen Fällen ist eine Reinigung durch Filtration, Extraktion oder Umkristallisieren zur Entfernung der Katalysatoren empfehlenswert.

Die Herstellung der Copolymeren B erfolgt nach bekannten diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Polymerisationsverfahren wie Masse-, Suspensions-, Fällungs- oder Lösungspolymerisation und Initiierung mit üblichen Radikalspendern wie Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidcarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidcarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), Bis-(tert.-butylperoxid)-cyclohexan, tert.-Butylperoxiisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid und Mischungen untereinander. Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-% berechnet auf die Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 400 °C, vorzugsweise 70 bis 300 °C, wobei die Verwendung von Lösungsmitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur zweckmäßig unter Druck gearbeitet wird. Die Polymerisation wird zweckmäßig unter Luftaustausch, d.h. wenn nicht unter Siedebedingungen gearbeitet werden kann, z.B. unter Stickstoff oder Kohlendioxid durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation verzögert. Durch Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren wie Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch löslichen Komplexen von Schwermetallen wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom kann die Reaktion beschleunigt werden. Die üblicherweise eingesetzten Mengen liegen bei 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 0,1 bis 1000 Gew.-ppm. Bei der Wahl des Initiators bzw. Initiatorsystems ist es zweckmäßig, bei der gewählten Polymerisationstemperatur darauf zu achten, daß die Halbwertszeit des Initiators oder Initiatorsystems weniger als 4 Stunden beträgt.

Zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von Reglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise Allylalkohole, wie 1-Buten-3-ol, organische Mercaptoverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, die im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind z.B. übliche Rührkessel mit beispielsweise Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührer und für die kontinuierliche Herstellung Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren und statische Mischer.

Die einfachste Polymerisationsmethode ist die Massepolymerisation. Dabei werden die Monomeren in Gegenwart eines Initiators und in Abwesenheit von Lösungsmitteln polymerisiert. Zweckmäßigerweise mischt man alle Monomeren in der gewünschten Zusammensetzung und legt einen kleinen Teil, z.B. ca. 5 bis 10 %, im Reaktor vor, erhitzt unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur und dosiert die restliche Monomerenmischung und den Initiator und gegebenenfalls Coinitiator sowie Regler innerhalb von 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden, gleichmäßig zu. Es ist dabei zweckmäßig, den Initiator sowie den Coinitiator getrennt in Form von Lösungen in einer kleinen Menge eines geeigneten Lösungsmittels zuzudosieren. Das Copolymere läßt sich dann direkt als erstarrte Schmelze oder nach Aufnahme in einem geeigneten Lösungsmittel dem Mitteldestillat zusammen mit dem Fließverbesserer zugeben.

Geeignet zur Herstellung der gewünschten Copolymeren ist auch ein kontinuierliches Hochdruckverfahren, das Raum-Zeit-Ausbeuten von 1 bis 50 kg Polymer pro Liter Reaktor und Stunde zuläßt. Als Polymerisationsapparatur kann z.B. ein Druckkessel, eine Druckkesselskaskade, ein Druckrohr oder auch ein Druckkessel mit einem nachgeschalteten Reaktionsrohr, das mit einem statischen Mischer versehen ist, verwendet werden. Vorzugsweise polymerisiert man die Monomeren aus (Meth)acrylsäureestern und Vinylethern in mindestens zwei hintereinander geschalteten Polymerisationszonen. Dabei kann die eine Reaktionszone aus einem druckdichten Kessel, die andere aus einem heizbaren statischen Mischer bestehen. Man erhält dabei Umsätze von mehr als 99 %. Ein Copolymer aus (Meth)acrylsäureestern und Vinylethern kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man die Monomeren und einen geeigneten Initiator einem Reaktor oder zwei hintereinander geschalteten Reaktionszonen, beispielsweise eine Reaktorkaskade, kontinuierlich zuführt und das Reaktionsprodukt nach einer Verweilzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C kontinuierlich aus der

Reaktionszone ausschleust. Die Polymerisation wird zweckmäßig bei Drücken von mehr als 1 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 200 bar durchgeführt. Die erhaltenen Copolymeren weisen Feststoffgehalte von über 99 % auf und können ohne weitere Behandlung dem Mitteldestillat zugeführt werden.

Eine weitere einfache Methode zur Herstellung der Copolymeren B ist die Lösungspolymerisation. Sie wird durchgeführt in Lösungsmitteln, in denen die Monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren keine Reaktion eingehen. Beispielsweise sind dies Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, hochsiedende Aromatengemische wie z.B. Solvesso® 100, 150 und 200, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. n-Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Octan, iso-Octan, Paraffinöle, Shellsol® TD, T und K sowie Tetrahydrofuran und Dioxan, wobei zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer Tetrahydrofuran und Dioxan besonders gut geeignet sind. Bei der Durchführung der Lösungspolymerisation ist es zweckmäßig, Lösungsmittel und einen Teil der Monomerenmischung (z.B. ca. 5 bis 20 %) vorzulegen und den Rest der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Coinitiator, Regler und Lösungsmittel zuzudosieren. Die Monomeren können auch einzeln, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, zudosiert werden. Dies empfiehlt sich bei Monomeren mit stark unterschiedlicher Reaktivität, wie dies bei (Meth)acrylaten und Vinylethern der Fall ist und wenn eine besonders gleichmäßige Verteilung des weniger reaktiven Vinylethers gewünscht wird. Dabei wird das weniger reaktive Monomer schneller und das reaktivere Monomer langsamer zudosiert. Es ist auch möglich die gesamte Menge eines Monomeren, vorzugsweise des weniger reaktiven Vinylethers, vorzulegen und nur das (Meth)acrylat zuzudosieren. Schließlich ist es auch möglich die gesamten Monomeren und das Lösungsmittel vorzulegen und nur den Initiator und gegebenenfalls Coinitiator und Regler zuzudosieren ("Batch"-Fahrweise). Bei der Durchführung dieser Fahrweise in größerem Maßstab können jedoch Probleme mit der Wärmeabführung auftreten, so daß diese Fahrweise nur bei geringen Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren angewendet werden sollte. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.-%, bevorzugt 30 und 70 Gew.-%. Das feste Copolymer kann problemlos durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. Es ist jedoch zweckmäßig, ein Lösungsmittel zur Polymerisation zu wählen, welches mit dem Mitteldestillat verträglich ist, so daß die Polymerisatlösung dem Mitteldestillat direkt zugesetzt werden kann. Die Lösungspolymerisation ist die bevorzugte Herstellungsform für die Copolymeren aus (Meth)acrylaten und Vinylethern.

In der Technik besteht die Notwendigkeit, die erfindungsgemäßen Additive, bestehend aus einem Fließverbesserer A und einem Copolymeren B, in leicht handhabbarer Form bereitzustellen. Dazu sollten die Polymeren A und B zusammen in Form eines Konzentrats vorliegen, da die Verwendung von 2 Konzentraten - je eins für Polymer A und Polymer B - die Handhabung erschwert. Aufgrund der möglichen Unverträglichkeit der Polymeren A und B, kann es bei der reinen Abmischung der beiden Polymeren in einem gemeinsamen Lösungsmittel zur Phasenseparation kommen. Diese kann gegebenenfalls durch geeignete Lösungsmittel und/oder Zusatzstoffe unterdrückt werden. Geeignet sind z.B. Alkanole wie iso-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, iso-Decanol und deren Addukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Alkylphenole und deren Addukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid sowie Halbester oder Diester von Dicarbonsäuren mit Alkanolen oder (Oligo)alkylenoxidhalbethern wie Mono- oder Dibutylphthalat, Mono- oder Di-2-ethylhexylphthalat oder Di-(2-methoxyethyl)-phthalat.

Eine weitere Methode, eine eventuelle Phasenseparation zu vermeiden, besteht darin, das Copolymer B zumindest zum Teil auf den Fließverbesserer zu pfpfen. Zur Pfpfung wird vorzugsweise die Masse- oder Lösungspolymerisation verwendet. Die Polymerisation kann nach der "Batch"- oder Zulauffahrweise erfolgen. Bei der "Batch"-Fahrweise wird die gesamte Menge an Fließverbesserer A, auf die gepfpft werden soll, zusammen mit den Monomeren vorgelegt und Initiator sowie gegebenenfalls Coinitiator und Regler zudosiert. Bei der Zulauffahrweise wird die gesamte Menge an Fließverbesserer A, auf die gepfpft werden soll, gegebenenfalls zusammen mit einem Teil der Monomeren vorgelegt und der Rest der Monomeren, Initiator sowie gegebenenfalls Coinitiator und Regler zudosiert.

Wie bereits erwähnt, ist es nicht nötig das Copolymer B auf den gesamten Anteil des Fließverbesserers A zu pfpfen. Beispielsweise wird man bei einem Verhältnis A:B von 90:10 aus Gründen der Raum-Zeit-Ausbeute das Copolymer B nur auf einen Anteil von 2 bis 20 Gew.-% der Gesamtmenge von A pfpfen. Bei einem Verhältnis von A:B von 40:60 jedoch auf einen Anteil von 30 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge von A.

Auch ist es nicht nötig, das Copolymer B vollständig auf einen Teil des Fließverbesserers A zu pfpfen. Dies ist ohnehin schwierig, da die Pfpfausbeute im allgemeinen 100 % nicht erreicht, so daß in den beschriebenen Konzentraten neben Pfpfcopolymerisaten und unumgesetztem oder zugemischtem Fließverbesserer A auch nicht gepfpftes Copolymer B vorliegen kann.

Die K-Werte (nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932)),

bestimmt in 2 %iger (Gew./Vol.) xylolischer Lösung der Copolymerisate B liegen zwischen 10 und 50, vorzugsweise zwischen 10 und 40 und besonders bevorzugt zwischen 13 und 30. Der besonders bevorzugte Bereich entspricht Molekulargewichten zwischen ca. 5000 und 25.000 g/mol (Zahlenmittelwerte, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrol-Standards).

5 Die erfindungsgemäßen Additive A und B werden den Erdölmitteldestillaten zusammen in Mengen von 50 bis 5000 ppm, bevorzugt 100 bis 2000 ppm, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mitteldestillate, enthaltend geringe Mengen eines Fließverbesserers A und eines Copolymeren B, können, je nach Verwendungszweck, noch andere Additive oder Zusatzstoffe wie Dispergatoren, Anti-Schaum-Additive, Korrosionsschutzmittel, Antioxidantien, Farbstoffe u.a. enthalten.

10

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren B

15 Beispiel 1

In einem Reaktor, der versehen war mit Rührer, Heizung und Zulaufvorrichtung wurden 144 g Laurylacrylat, 16 g n-Octadecylvinylether, 0,16 g 2-Mercaptoethanol, 65 mg Triethylamin und 69 g Toluol im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von
20 0,64 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 38,2 g Toluol gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 100 °C nacherhitzt und mit ca. 54 g Toluol verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche ca. 50 gew.-%ige Lösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 24,8.

Beispiel 2

25

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 144 g Laurylacrylat, 16 g n-Octadecylvinylether und 68,6 g Solvesso® 150 (hochsiedendes Aromatengemisch der Fa. Esso) im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 80 °C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 0,48 g Azoisobutyronitril in 30 g Solvesso® 150 gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,16 g Azoisobutyronitril in 8,5
30 g Solvesso® 150 zugegeben, zwei Stunden bei 80 °C nacherhitzt und mit 53,5 g Solvesso® 150 verdünnt. Es wurde eine klare, farblose, viskose, ca. 50 gew.-%ige Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 28,3.

Beispiel 3

35

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 29,2 g Laurylacrylat, 7,3 g n-Octadecylvinylether und 55,4 g Shellsol® K (hochsiedendes n- und iso-Paraffingemisch der Fa. Shell) im schwachen Stickstoffstrom unter Rühren auf 100 °C erhitzt und innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 102,1 g Laurylacrylat, 26,0 g n-Vinyloctadecylether und 14,6 g Shellsol® K sowie innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 0,5 g tert.-
40 Butylper-2-ethylhexanoat in 25 g Shellsol® K gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,17 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 4,2 g Shellsol® K zugegeben, eine Stunde bei 100 °C nacherhitzt und mit 67,5 g Shellsol® K verdünnt. Es wurde eine klare, farblose, schwach viskose Polymerlösung erhalten. Der K-Wert des Polymeren betrug 19,6.

Nach analogem Verfahren wie in Beispiel 3 wurden die Beispiele 4 bis 18 hergestellt.

45

50

55

Tabelle

Beispiel Nr.	Vorlage (g)	Zulauf 1 (g)	Zulauf 2 (g)	Acrylat zu Vinylether	T (°C)	K-Wert
4	43,2 LA	116,8 LA	0,6 TBPO	80/20	100	21,8
	10,8 V18	29,2 V18	30,0 SK			
	60,0 SK	16,0 SK				
5	54,0 LA	106,0 LA	0,6 TBPO	80/20	90	30,0
	40,0 V18	12,0 SK	30,0 SK			
	69,0 SK					
6	98,9 LA	390,6 LA	2,2 TBPO	67/33	100	17,2
	49,5 V18	195,3 V18	173,3 SK			
	149,0 SK	65,8 SK				
7	83,3 LA	334,7 LA	2,2 TBPO	56/44	100	16,4
	65,2 V18	261,8 V18	179,0 SK			
	149,0 SK	65,8 SK				
8	59,4 LA	238,6 LA	2,2 TBPO	40/60	95	15,8
	89,0 V18	357,9 V18	179,0 SK			
	149,0 SK	65,8 SK				

Tabelle (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Vorlage (g)	Zulauf 1 (g)	Zulauf 2 (g)	Acrylat zu Vinylether	T (°C)	K-Wert
9	153,6 LA 38,4 V1822 193,8 SK	358,4 LA 89,6 V1822 49,3 SK	2,0 TBPO 96,0 SK	80/20	100	24,5
10	wie Beispiel 9, jedoch mit V20+ anstelle von V1822			80/20	100	19,8
11	wie Beispiel 9, jedoch mit A8-18 anstelle von LA			80/20	100	22,1
12	7,9 LA 20,0 V18 1,1 Vpr 18,0 Toluol	82,1 LA 8,9 Vpr 8,9 Toluol	0,3 TBPO 16,0 Toluol		100	23,2
13	wie Beispiel 12, jedoch mit Diethylamino- ethylacrylat anstelle von Vpr				100	25,2
14	wie Beispiel 12, jedoch mit Styrol anstelle von Vpr				100	37,4

55

A8-18

		Dodecanol, 14 bis 20 Gew.-% n-Tetradecanol, 8 bis 10 Gew.-% n-Hexadecanol und 8 bis 12 Gew.-% n-Octadecanol
	V18	N-Octadecylvinylether
5	V1822	n-Alkylvinylethermischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus 41 bis 43 Gew.-% n-Octadecanol, 9 bis 13 Gew.-% n-Eicosanol und 43 bis 46 Gew.-% n-Docosanol
	V20 +	n-Alkylvinylethermischung, hergestellt aus einer handelsüblichen Fettalkoholmischung, bestehend aus max 6 Gew.-% n-Octadecanol, 40 bis 60 Gew.-% n-Eicosanol, 23 bis 35 Gew.-% n-Docosanol, 10 bis 18 Gew.-% n-Tetracosanol und 2 bis 8 Gew.-% n-Hexacosanol
10	Vpr	Vinylpropionat,
	SK	Shellsol® K,
	V i-4	Isopropylvinylether
	C-hex	Cyclohexan,
	TBPO	tert.-Butylper-2-ethylhexanoat,
15	AIBN	Azoisobutyronitril

Beispiel 19 (Vergleichsversuch analog EP-A-360 419, Beispiel C4)

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 51,4 g (ca. 0,1 Mol) Di-n-Tetradecylfumarat und 10,0 g (0,1 Mol) n-Butylvinylether mit schwachen Stickstoffstrom und Rühren auf 90 °C erhitzt. Dann wurden 0,4 g AIBN zugegeben und 6 Stunden polymerisiert, wobei jede Stunde weitere 0,1 g AIBN zugesetzt wurden. Es wurde eine viskose, 99 gew.-%ige Polymerlösung vom K-Wert 11,5 erhalten.

Beispiel 20 (Vergleichsversuch analog DE-A-16 45 785)

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 1,5 g Bortrifluorid-etherat in 187,5 g Toluol vorgelegt und bei 30 °C eine Lösung von 90 g n-Octadecylvinylether in 22,5 g Toluol gleichmäßig innerhalb einer Stunde zudosiert, weitere 10 Minuten gerührt und die Polymerisation durch Zugabe von 5 ml Methanol beendet. Die Polymerlösung wurde in Aceton gefällt und im Vakuum getrocknet. Der K-Wert betrug 15,4.

Die Beispiele 17 bis 20 sind Vergleichsbeispiele und nicht Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 21

Pfropfung von Laurylacrylat und n-Octadecylvinylether auf einen Fließverbesserer, bestehend aus 60 Gew.-% Ethylen und 40 Gew.-% Vinylpropionat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie) = FI(A).

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 215 g des Fließverbesserers FI(A) und 86 g Shellsol® K im schwachen Stickstoffstrom und Rühren auf 100 °C erhitzt. Dazu wurden 86 g einer Mischung aus 516 g Laurylacrylat, 129 g n-Octadecylvinylether und 73,1 g Shellsol® K gegeben und der Rest der Mischung in 2 Stunden gleichmäßig zudosiert. Gleichzeitig wurden 1,94 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, gelöst in 64,5 g Shellsol® K innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde eine Lösung von 0,65 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat in 21,5 g Shellsol® K zugegeben, eine Stunde nachgeheizt und mit 615 g Solvesso® 150 (hochsiedendes Aromatengemisch der Fa. Esso) verdünnt. Es wurde eine ca. 50 gew.-%ige schwach trübe Polymerlösung vom K-Wert 25,2 erhalten. Davon wurden 80 g mit 110 g FI(A) und 110 g Solvesso® 150 bei 60 °C gemischt. Es wurde eine bei Raumtemperatur trübe Mischung erhalten, die aus insgesamt ca. 80 Teilen Fließverbesserer FI(A) und 20 Teilen Copolymer B besteht. Die Mischung ist mehr als 10 Wochen bei Raumtemperatur stabil.

Verwendungsbeispiele

Im folgenden bedeuten:

FI = Fließverbesserer, im besonderen

- FI(A) Ethylen/Vinylpropionat (mit ca. 40 Gew.-% Vinylpropionat) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie)
- 55 FI(B) Ethylen/Vinylpropionat (mit ca. 30 Gew.-% Vinylpropionat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500
- FI(C) Ethylen/Vinylacetat (mit ca 30 Gew.-% Vinylacetal) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500.

EP 0 486 836 A1

Bei den Fließverbesserern FI(A), FI(B) und FI(C) handelt es sich um handelsübliche Produkte, z.B. die Keroflux® Marken der Fa. BASF.

Als Mitteldestillate wurden Heizöle und Dieselmotortreibstoffe in handelsüblicher westdeutscher Raffineriequalität verwendet. Sie sind als Mitteldestillat I, II, III und IV bezeichnet.

Mitteldestillat				
	I	II	III	IV
Trübungspunkt (° C)	+ 6	+ 4	+ 4	+ 5
CFPP (° C)	0	- 2	- 1	- 2
Siedeanfang (° C)	155	131	169	174
20 % Siedepunkt (° C)	232	216	222	219
50 % Siedepunkt (° C)	280	262	262	272
90 % Siedepunkt (° C)	352	346	351	365
Siedeende (° C)	382	375	381	385

Testmethode:

Geprüft wurde der "Cold Filter Plugging Point" (CFPP) nach DIN 51428. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

5	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
10	1	ohne	-	0	(-2)	(-1)	(-2)
	2	FI(A)	300	(-3)	(-2)	(-2)	(-2)
	3	FI(A)	500	(-3)	(-2)	(-1)	(-3)
	4	FI(B)	500	(-3)	-	(-4)	(-2)
	5	FI(C)	500	(-3)	(-4)	(-5)	(-2)
15	6	Copolymer 3	500	(+2)	-	-	-
	7	FI(A)	400	(-14)	-	-	-
	8	Copolymer 1	100				
	8	FI(A)	400	(-13)	-	-	-
20	9	Copolymer 2	100				
	9	FI(A)	300	(-10)	-	-	-
	10	Copolymer 3	200				
	10	FI(A)	400	(-16)	-	-	-
25	11	Copolymer 3	100				
	11	FI(A)	450	(-14)	-	-	-
	12	Copolymer 3	50				
	12	FI(A)	475	(-14)	-	-	-
30	13	Copolymer 3	25				
	13	FI(A)	160	-	-	(-15)	-
	14	Copolymer 4	40				
	14	FI(A)	240	(-13)	(-16)	-	(-14)
35	15	Copolymer 4	60				
	15	FI(A)	320	-	-	(-16)	-
	16	Copolymer 4	80				
	16	FI(A)	400	(-16)	(-17)	-	(-15)
40	17	Copolymer 4	100				
	17	FI(A)	160	-	-	(-14)	-
	18	Copolymer 5	40				
	18	FI(A)	240	(-14)	(-14)	-	(-13)
45		Copolymer 5	60				
50							
55							

Tabelle (Fortsetzung)

	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat				
				I	II	III	IV	
5								
	19	FI(A)	320	-	-	(-16)	-	
10		Copolymer 5	80					
	20	FI(A)	400	(-15)	(-16)	-	(-16)	
		Copolymer 5	100					
	21	FI(A)	400	(-14)	-	-	-	
		Copolymer 6	100					
15		22	FI(A)	400	(-14)	-	-	
		Copolymer 7	100					
	23	FI(A)	400	(-14)	-	-	-	
		Copolymer 8	100					
20		24	FI(A)	400	(-12)	-	-	
		Copolymer 9	100					
	25	FI(A)	400	(-10)	-	-	-	
		Copolymer 10	100					
	26	FI(A)	400	(-13)	-	-	-	
25		Copolymer 11	100					
	27	FI(A)	400	(-13)	-	-	-	
		Copolymer 12	100					
	28	FI(A)	400	(-15)	-	-	-	
		Copolymer 13	100					
30		29	FI(A)	400	(-10)	-	-	
		Copolymer 14	100					
	30	FI(A)	400	(-13)	-	-	-	
		Copolymer 15	100					
35		31	FI(A)	400	(-15)	-	-	
		Copolymer 16	100					
	32	FI(B)	240	(-10)	(-14)	-	(-12)	
		Copolymer 4	60					
40		33	FI(B)	400	(-10)	(-15)	-	(-12)
		Copolymer 4	100					
	34	FI(B)	160	-	-	(-12)	-	
		Copolymer 4	40					
	35	FI(B)	320	-	-	(-13)	-	
45		Copolymer 4	80					

50

55

Tabelle (Fortsetzung)

	Test Nr.	Zusatz	Dosierung (ppm)*)	CFPP (°C) in Mitteldestillat			
				I	II	III	IV
5							
	36	FI(B)	240	(-10)	(-15)	-	(-11)
10		Copolymer 5	60				
	37	FI(B)	400	(-10)	(-16)	-	(-12)
		Copolymer 5	100				
	38	FI(B)	160	-	-	(-11)	-
		Copolymer 5	40				
15	39	FI(B)	320	-	-	(-13)	-
		Copolymer 5	80				
	40	Copolymer 21	500	(-16)	-	-	-
	41	FI(C)	400	(-13)	-	-	-
20		Copolymer 4	100				

Vergleichsbeispiele

25	42	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
		Copolymer 17	100				
	43	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
		Copolymer 18	100				
30	44	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
		Copolymer 19	100				
	45	FI(A)	400	(-5)	-	-	-
		Copolymer 20	100				

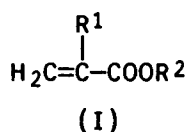
*) bezogen auf 50 gew.-%ige Lösungen von FI(A), FI(B) und FI(C) sowie der Copolymeren in z.B. Solvesso® 150

Wie die obigen Beispiele zeigen, wirken die herkömmlichen Fließverbesserer FI(A), FI(B) und FI(C) in den Mitteldestillaten nur ungenügend. Alleiniger Zusatz der erfindungsgemäßen Copolymere verschlechtert den CFPP der Mitteldestillate eher noch. Die synergistische Wirkung von Fließverbesserer und erfindungsgemäßen Copolymeren wird durch die Beispiele 7 bis 40 verdeutlicht.

Wie die Vergleichsbeispiele zeigen, bewirkt weder das Polyacrylat (Beispiel 42) noch der Polyvinylether (Beispiel 45) zusammen mit den herkömmlichen Fließverbesserern eine befriedigende CFPP-Erniedrigung. Auch die in EP-A-360 419 beschriebenen Copolymere mit kurzkettigen Vinylethern (Beispiele 43 und 44) erweisen sich in obigen Ölen als unwirksam, während die erfindungsgemäßen Copolymerisate aus Alkylacrylaten, langkettigen Vinylethern und gegebenenfalls einem weiteren Monomeren in Kombination mit FI(A), FI(B) oder FI(C) bei geringer Dosierung den CFPP deutlich absenken.

Patentansprüche

1. Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, enthaltend geringe Mengen
 - A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und
 - B) Copolymere, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formeln I als auch II bestehen,



und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^3$ (II),

wobei

R^1 für Wasserstoff oder Methyl, R^2 für C_8 - bis C_{18} -Alkyl und R^3 für C_{18} - bis C_{28} -Alkyl steht und das Gewichtsverhältnis A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

2. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis der Monomeren gemäß Formel I zu Monomeren gemäß Formel II in den Copolymeren B 10 zu 90 bis 95 zu 5 beträgt.

3. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Alkylsubstituenten in den Copolymeren B geradkettig und unverzweigt sind.

4. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren bis zu 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können.

5. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als herkömmliche Fließverbesserer Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat verwendet.

6. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren zu 0 bis 100 % auf die herkömmlichen Fließverbesserer gepfropft sind.

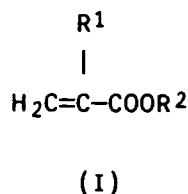
7. Erdölmitteldestillate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdölmitteldestillate die Fließverbesserer A und die Copolymeren B zusammen in Anteilen von 50 bis 5000 ppm enthalten.

Patentansprüche für folgende folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von Erdölmitteldestillaten mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, dadurch gekennzeichnet, daß man den Erdölmitteldestillaten geringe Mengen

A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und

B) Copolymere, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem oder mehreren Monomeren sowohl der Formeln I als auch II bestehen,



und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^3$ (II),

zugibt,

wobei R^1 für Wasserstoff oder Methyl, R^2 für C_8 - bis C_{18} -Alkyl und R^3 für C_{18} - bis C_{28} -Alkyl steht und das Gewichtsverhältnis A zu B 40 zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymere zugibt, in denen das Mengenverhältnis der Monomeren gemäß Formel I zu Monomeren gemäß Formel II 10 zu 90 bis 95 zu 5 beträgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylsubstituenten in den Copolymeren B geradkettig und unverzweigt sind.

5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymeren zugibt, die bis zu 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als herkömmliche Fließverbesserer Copolymere aus Ethylen mit Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat verwendet.

10 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymeren zugibt, die zu 0 bis 100 % auf die herkömmlichen Fließverbesserer gepfropft sind.

15 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Erdölmitteldestillaten die Fließverbesserer A und die Copolymeren B zusammen in Anteilen von 50 bis 5000 ppm zugibt.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 8118

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	FR-A-2 592 658 (IFP ET ELF) * das ganze Dokument *	1-5, 7	C10L1/18

Y	FR-A-2 572 410 (ELF ET CECA) * das ganze Dokument *	1-7	

Y	EP-A-0 360 419 (EXXON) * das ganze Dokument *	1-7	

Y	US-A-3 961 915 (WISOTSKY) * Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 61 *	1-7	

A	GB-A-1 161 188 (SHELL) * das ganze Dokument *	1-7	

A	GB-A-1 154 966 (SHELL) * das ganze Dokument *	1-7	

A	EP-A-0 384 367 (BASF) * das ganze Dokument *	6	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18 DEZEMBER 1991	Prüfer DE LA MORINERIE
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 : 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	