

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 931 824 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

28.07.1999 Patentblatt 1999/30(51) Int. Cl.⁶: **C10L 1/18**(21) Anmeldenummer: **98124678.8**(22) Anmeldetag: **24.12.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI(30) Priorität: **24.01.1998 DE 19802690**(71) Anmelder: **Clariant GmbH****65929 Frankfurt am Main (DE)**

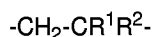
(72) Erfinder:

• **Krull, Matthias Dr.****46147 Oberhausen (DE)**• **Reimann, Werner Dr.****65929 Frankfurt (DE)****(54) Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und einem Gehalt an n-Paraffinen der Kettenlänge C₁₈ und länger von mindestens 8 Gew.-%, gekennzeichnet durch die Zugabe eines Additivs, enthaltend eine Mischung aus entweder

A1) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

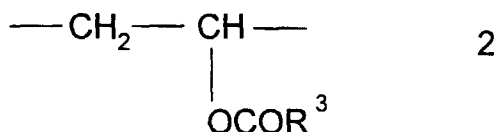
a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



1

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

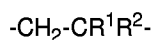
b) 4 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, oder, alternativ zu A1)

A2) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

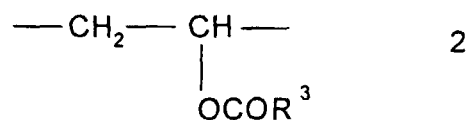


1

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

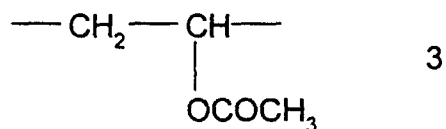
b) 1 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2

EP 0 931 824 A2



worin R^3 gesättigtes, verzweigtes C_6 - C_{16} -Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) bis zu 10 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



wobei die Summe der molaren Anteile an Struktureinheiten der Formeln 2 und 3 zwischen 4 und 12 mol-% liegt,

und

B) 85 bis 50 Gew-% mindestens eines weiteren Copolymers oder Terpolymers aus Ethylen und Vinylestern oder Acrylsäureestern, das für sich allein ein Kaltfließverbesserer ist.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Additive zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens von Mineralölen und Mineralöldestillaten, sowie Brennstofföle, die solche Additive enthalten.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Mineralölen und Mineralöldestillaten, wobei gleichzeitig die Filtrierbarkeit der Öle erhalten bleibt, ein Additiv zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften und Brennstofföle, die die Additive enthalten.

[0002] Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl, enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Fließ Eigenschaften dieser Öle bzw. Destillate, wodurch beispielsweise bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Bei Mineralölen kann dieses Kristallisationsphänomen beim Transport durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann die Ausfällung von Paraffinen Schwierigkeiten verursachen. So kann es im Winter unter Umständen erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfung der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und gegebenenfalls eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

[0003] Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannten Fließverbesserer oder Paraffin-Inhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Ein Teil der Wirkung der Additive wird auch durch eine Dispergierung der Paraffinkristalle erklärt. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20° tiefer liegen als bei nichtadditivierten Ölen.

[0004] Das Fließ- und Kälteverhalten von Mineralölen und Mineralöldestillaten wird durch Angabe des Cloud Point (bestimmt nach ISO 3015), des Pour-Points (bestimmt nach ISO 3016) und des Cold-Filter-Plugging-Points (CFPP; bestimmt nach EN 116) beschrieben. Diese Kenngrößen werden in °C gemessen.

[0005] Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols. So setzt man nach der DE-A-11 4 799 Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoffen mit einem Siedepunkt zwischen etwa 120 und 400°C öllösliche Mischpolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1.000 und 3.000 zu. Bevorzugt werden Mischpolymerisate, die etwa 60 bis 99 Gew.-% Ethylen und etwa 1 bis 40 Gew.-% Vinylacetat enthalten. Sie sind besonders wirksam, wenn sie durch radikalische Polymerisation in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 70 bis 130°C und Drücken von 35 bis 2.100 atü hergestellt wurden (DE-A-19 14 756).

[0006] EP-A-0 493 769 offenbart Terpolymere, die aus Ethylen, Vinylacetat und Neononan- bzw. Neodecansäurevinylester hergestellt werden, sowie ihre Verwendung als Additive für Mineralöldestillate.

[0007] Im Stand der Technik sind auch Mischungen von Copolymeren als Fließverbesserer beschrieben.

[0008] DE-A-22 06 719 offenbart Mischungen von Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren mit unterschiedlichen Comonomergehalten zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens von Mitteldestillaten.

[0009] DE-A-20 37 673 offenbart synergistische Mischungen von Ethylen-Vinylester-Copolymeren verschiedener Molekulargewichte als Fließverbesserer.

[0010] EP-A-0 254 284 offenbart Mischungen aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren mit Ethylen/Vinylacetat/Diisobutyl-Terpolymeren als Fließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate.

[0011] EP-A-0 648 257 offenbart Mischungen aus mindestens 2 Ethylen/Vinylester-Copolymeren, wobei die Vinylester sich von Carbonsäuren mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen ableiten.

[0012] EP-B-0 648 258 offenbart ternäre Mischungen aus Ethylen/Vinylester-Copolymeren, wobei eine der Mischungskomponenten zwischen 7,5 und 35 und -% des Vinylester-Comonomeren und eine weitere der Mischungskomponenten unter 10 mol -% der Vinylester-Comonomeren enthält.

[0013] EP-A-0 113 581 offenbart Mischungen aus zwei Ethylen/Vinylester-Copolymeren, in denen der Vinylester aus Carbonsäuren von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist. Eines der Copolymere ist ein Paraffinkristallkeimbildner, während das andere Copolymer ein Wachstumshemmer ist.

[0014] EP-A-0 741 181 offenbart Mischungen aus zwei Copolymeren, von denen mindestens eines Vinylester mit Alkyl- oder Alkenylresten mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen als Comonomere enthält.

[0015] EP-A-0 648 256 offenbart Ethylen-Vinylester-Copolymere als Kaltfließverbesserer für Mineralöle. Die Vinylester tragen Säurereste von C₁ bis C₂₈, und ihr molarer Anteil am Copolymeren beträgt unter 11 %.

[0016] WO-96/34073 offenbart ein Additiv als Kaltfließverbesserer für Mineralöle, die 10° unter Cloud Point einen Wachsgehalt von weniger als 2 Gew.-% aufweisen. Das Additiv umfaßt ein Copolymer aus Ethylen und einem ungesättigten Vinylester außer Vinylacetat, wobei der molare Anteil des Vinylesters über 10 % liegt.

[0017] EP-A-0 649 456 offenbart Copolymere aus Ethylen und Estern ungesättigter Alkohole, mit denen das Kaltfließverhalten von Ölen mit einem Wachsgehalt von mehr als 2,5 Gew.-% verbessert werden kann.

[0018] EP-A-0 706 306 offenbart Additive zur Stabilisierung des CFPP in Mitteldestillaten. Diese Additive enthalten Mischungen aus Co- und Terpolymeren von Ethylen und Vinylestern. Nachteilig an den dort vorgeschlagenen Mischungen ist der Anteil an hochkristallinen Polymeranteilen, die insbesondere bei niedrigen Öl- und/oder Additivtemperaturen bei der Additivierung die Filtrierbarkeit der additivierten Öle oberhalb des Cloud Points beeinträchtigen.

[0019] Insbesondere in Mitteldestillaten mit geringer Destillationsbreite bei gleichzeitig hohem Siedende bereiten herkömmliche Fließverbesserer Probleme. Man beobachtet, daß der mit solchen Fließverbesserern in diesen Ölen eingestellte CFPP nicht stabil ist, sondern im Verlauf einiger Tage bis Wochen auf den CFPP des nicht additivierten Öls zurückgeht (CFPP-Reversion). Die Ursache dafür ist nicht bekannt. Es wird vermutet, daß sie in einer unvollständigen Rücklösung der Polymeranteile mit niedrigem Comonomergehalt aus dem einmal eingetrübten Öl zu suchen ist. Ein besonderes Problem stellt die Verhinderung der CFPP-Reversion bei Ölen mit niedrigem Schwefelgehalt dar, da diese aufgrund der Entschwefelungsschritte besonders hohe Anteile langkettiger n-Paraffine mit Kettenlängen größer als C₁₈ aufweisen.

[0020] Es bestand daher die Aufgabe, Additive für die genannten Mineralöle und Mineralöldestillate zu finden, die zu einer sehr guten CFPP-Erniedrigung führen, und bei denen keine CFPP-Reversion auftritt und die die Filtrierbarkeit der additivierten Öle oberhalb des Cloud Points nicht beeinträchtigen.

[0021] Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen, die ein Copolymer aus Ethylen und einem Neocarbonsäurevinylester und ein Copolymer aus Ethylen und Vinylestern oder Acrylestern enthalten, eine Lösung dieser Aufgabe darstellen.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und einem Gehalt an n-Paraffinen der Kettenlänge C₁₈ und länger von mindestens 8 Gew.-%, gekennzeichnet durch die Zugabe eines Additivs, enthaltend eine Mischung aus entweder

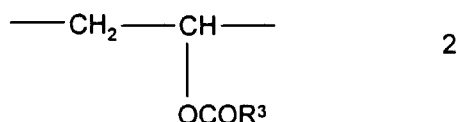
A1) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 4 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, oder, alternativ zu A1)

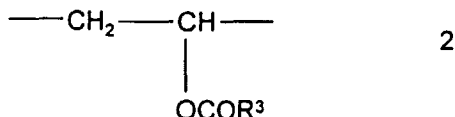
A2) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



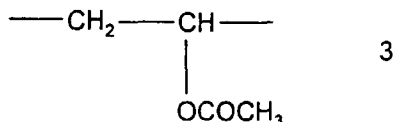
worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R^3 gesättigtes, verzweigtes C_6 - C_{16} -Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) bis zu 10 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



wobei die Summe der molaren Anteile an Struktureinheiten der Formeln 2 und 3 zwischen 4 und 12 mol-% liegt,

und

B) 85 bis 50 Gew-% mindestens eines weiteren Copolymers oder Terpolymers aus Ethylen und Vinylestern oder Acrylsäureestern, das für sich allein ein Kaltfließverbesserer ist.

[0023] Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Mischung aus A1) oder A2) und B).

[0024] Weitere Gegenstände der Erfindung sind Additive zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens von Mineralölen und Mineralöldestillaten, sowie Brennstofföle, die solche Additive enthalten.

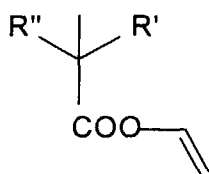
[0025] Vorzugsweise besteht die Mischung der Copolymeren aus 20 bis 40 Gew.-% der Komponenten A1) oder A2) und 60 bis 80 Gew.-% der Komponente B).

[0026] Bevorzugte Vinylester für die Komponente B) sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylhexanoat, Vinylaurat und Vinylester von Neocarbonsäuren, hier insbesondere von Neononan-, Neodecan- und Neoundecansäure. Bevorzugte Acrylsäureester sind Acrylsäurealkylester mit Alkoholresten von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 12 und speziell von 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

[0027] R^1 und R^2 bedeuten vorzugsweise Wasserstoff. R^3 bedeutet vorzugsweise einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Neoalkylrest mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Die Neoalkylsäuren, von denen sich die oben genannten Neoalkylreste ableiten lassen, werden durch die Formel 4 beschrieben:



[0028] R' und R'' sind lineare Alkylreste mit zusammen vorzugsweise 5 bis 9, insbesondere 6 bis 8 und speziell 7 oder 8 Kohlenstoffatomen. Der zur Copolymerisation verwendete Vinylester hat demzufolge die Formel 5:



5

10

vorzugsweise handelt es sich um die Vinylester der Neononan-, Neodecan- und Neoundecansäure. Copolymer A1) enthält vorzugsweise 5 bis 10 mol-%, insbesondere 7 bis 10 mol-% der Struktureinheiten der Formel 2. Copolymer A2) enthält vorzugsweise 3 bis 10 mol-% Struktureinheiten der Formel 3, und 1 bis 6, insbesondere 1,5 bis 4 mol-% Struktureinheiten der Formel 2. Die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 liegt vorzugsweise zwischen 6 und 12 mol-% und insbesondere zwischen 7 und 10 mol-%.

15

[0029] Copolymer B) ist vorzugsweise ein Ethylen-Copolymerisat mit einem Comonomergehalt von 10 bis 20 mol-%, bevorzugt 13 bis 18 mol-%. Geeignete Comonomere sind Vinylester aliphatischer Carbonsäuren mit 2 bis 15 C-Atomen, so daß B) insbesondere ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Vinylpropionat-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Neononansäurevinylester-Copolymer oder ein Ethylen-Vinylacetat-Neodecansäurevinylester-Terpolymer ist. Weitere geeignete Comonomere sind Olefine wie Propen, Hexen, Buten, Isobuten, Diisobutylen, 4-Methylpenten-1 und Norbornen. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen und Ethylen-Vinylacetat-4-Methylpenten-1-Terpolymerisate.

20

[0030] Die für die Additivmischungen verwendeten Copolymere sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt ist dabei die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von vorzugsweise 50 bis 400, insbesondere 100 bis 300 MPa und Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 350 °C, insbesondere 100 bis 250°C. Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropionitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt.

30

[0031] Vorzugsweise haben die Additivkomponenten Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas. Vorzugsweise hat die Komponente A eine um mindestens 100 mPas höhere Schmelzviskosität als Komponente B. Die gewünschte Schmelzviskosität der Mischungen wird durch Auswahl der Einzelkomponenten und Variation des Mischungsverhältnisses der Copolymeren eingestellt.

35

[0032] Die unter A1), A2) und B) genannten Copolymere können bis zu 5 Gew.-% weiterer Comonomere enthalten. Solche Comonomere können beispielsweise Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester mit C₁- bis C₂₀-Alkylresten, Isobutylen und höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen sein. Bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, Isobutylen, 4-Methylpenten, Octen und/oder Diisobutylen.

40

[0033] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738).

45

[0034] Die Additivmischungen werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Diese Lösungen oder Dispersionen enthalten vorzugsweise 1 bis 90, insbesondere 5 bis 80 Gew.-% der Mischungen. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, [®]Shellsoll AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 200, [®]Exxsol-, [®]ISOPAR- und [®]Shellsol D-Typen. Die angegebenen Lösemittelgemische enthalten unterschiedliche Mengen an aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Aliphaten können geradkettig (n-Paraffine) oder verzweigt sein (iso-Paraffine). Aromatische Kohlenwasserstoffe können mono-, di- oder polyzyklisch sein und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen. Durch die Additivmischungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der

50

55

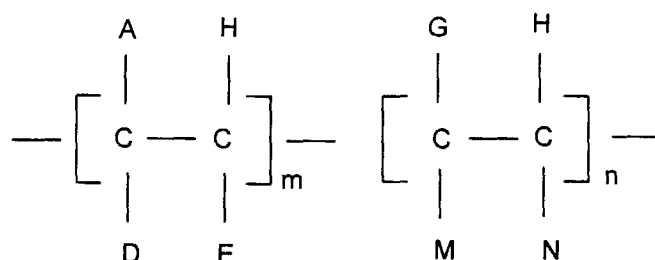
Mischungen, bezogen auf das Destillat.

[0035] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die Mischungen auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispargierung bewirken (Paraffindispargatoren), sowie Kammpolymere.

[0036] Paraffindispargatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispargatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (US-4 211 534). Andere Paraffindispargatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobisactonen mit Aminen (EP-A-0 413 279) und nach EP-A-0 606 055 Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkenylether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispargatoren geeignet.

[0037] Unter Kammpolymeren versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers - Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP-A-0 153 176), Copolymere aus einem C_6 - C_{24} - α -Olefin und einem N- C_6 - bis C_{22} -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0038] Beispielsweise können Kammpolymere durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- | | |
|----|---|
| A | R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR'; |
| D | H, CH ₃ , A oder R"; |
| E | H, A; |
| G | H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest; |
| M | H, COOR", OCOR", OR", COOH; |
| N | H, R", COOR", OCOR, einen Arylrest; |
| R' | eine Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 50 Kohlenstoffatomen; |
| R" | eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; |
| m | eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und |
| n | eine Zahl zwischen 0 und 0,6. |

[0039] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Additivmischungen mit Paraffindispargatoren und/oder Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0040] Als Brennstoffkomponente sind Mitteldestillate besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 400°C siedend, wie beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Die erfindungsgemäßen Brennstoffe enthalten vorzugsweise weniger als 350 ppm und speziell weniger als 200 ppm Schwefel. Ihr mit GC bestimmter Gehalt an n-Paraffinen, die Kettenlängen von 18 Kohlenstoffatomen oder mehr aufweisen, liegt bei mindestens 8 Flächen-%, bevorzugt

EP 0 931 824 A2

bei mehr als 10 Flächen-%. Im Vergleich zum nächstliegenden Stand der Technik, insbesondere zu EP-A-0 796 306, besteht der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer verbesserten Löslichkeit der Additive, so daß die Filterbarkeit der mit ihnen additvierten Öle auch bei niedrigen Einmischungstemperaturen von Öl und/oder Additiv erhalten bleibt. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen ausgeprägte synergistische Effekte gegenüber den Einzelkomponenten bei der CFPP-Absenkung.

[0041] Die Additivmischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven, Dehazern, Leitfähigkeitsverbesserern, Cetanzahlverbesserern oder Schlamminhibitoren.

Beispiele

[0042]

Tabelle 1

Charakterisierung der Additive			
Es werden folgende Co- und Terpolymere des Ethylens, jeweils 50 %ig in Kerosin suspendiert, eingesetzt:			
	Vinylacetat	Neodecansäurevinylester	V ₁₄₀
A1)	--	35 % (7,1 mol-%)	203 mPas
A2)	19,0 % (8,3 mol-%)	15 % (2,9 mol-%)	743 mPas
A3)	19,3 % (8,5 mol-%)	15 % (2,9 mol-%)	292 mPas
A4)	20,0 % (8,4 mol-%)	10 % (1,8 mol-%)	457 mPas
A5)	23,0 % (9,8 mol-%)	9,5 % (1,8 mol-%)	850 mPas
B1)	32,0 % (13,3 mol-%)	--	125 mPas
B2)	32,0 % (14,0 mol-%)	6 % (1,6 mol-%)	110 mPas
B3)	31,7 % (14,9 mol-%)	11 % (2,2 mol-%)	240 mPas
V ₁₄₀ = Schmelzviskosität bei 140°C gemäß EN 3219			

Tabelle 2

Charakterisierung der Testöle						
Die Bestimmung der Siedekenndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015. Die Bestimmung des Paraffingehalts erfolgt durch gaschromatographische Trennung des Öls (Detektion mittels FID) und Berechnung des Integrals der n-Paraffine C ₁₈ im Verhältnis zum Gesamtintegral. Näherungsweise wird dieses Flächenintegral der n-Paraffine $\geq C_{18}$ im Verhältnis zum Gesamtintegral mit Gew.-% n-Paraffine $\geq C_{18}$ gleichgesetzt.						
	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4	Testöl 5	Testöl 6
Siedebeginn	180 °C	169°C	183°C	183°C	184°C	182°C
20 %	267°C	255°C	226°C	232°C	258°C	243°C
90 %	350°C	350°C	330°C	358°C	329°C	351°C
95 %	365°C	364°C	347°C	378°C	344°C	366°C
Cloud Point	-0,4°C	-1°C	-9°C	+4°C	-5°C	-3°C
CFPP	-3°C	-3°C	-12°C	-4°C	-9°C	-6°C

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Charakterisierung der Testöle						
Die Bestimmung der Siedekenndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015. Die Bestimmung des Paraffingehalts erfolgt durch gaschromatographische Trennung des Öls (Detektion mittels FiD) und Berechnung des Integrals der n-Paraffine C ₁₈ im Verhältnis zum Gesamtintegral. Näherungsweise wird dieses Flächenintegral der n-Paraffine $\geq C_{18}$ im Verhältnis zum Gesamtintegral mit Gew.-% n-Paraffine $\geq C_{18}$ gleichgesetzt.						
(90 - 20) %	83°C	95°C	104°C	126°C	71°C	108°C
n-Paraffine \geq C ₁₈ /Gew.-%	11,8	10,9	9,6	10,5	8,5	11,3
S-Gehalt/ppm	270	540	175	375	295	430

Bestimmung der CFPP-Stabilität

[0043] Der CFPP-Wert des mit der angegebenen Menge Fließverbesserer additvierten Öls wurde direkt nach der Additivierung gemessen und der Rest der Probe bei -3°C, also unterhalb des Cloud Points gelagert. In wöchentlichen Abständen wurden die Proben auf 12°C erwärmt, 50 ml für eine erneute CFPP-Messung entnommen und der Rest bei -3°C weiter gelagert.

Tabelle 3

CFPP-Stabilität in Testöl 1					
Die Dosierrate in Testöl 1 betrug 800 ppm Additiv, 50 % in Kerosin					
	CFPP				
	(sofort)	1 Woche	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
A1 + B1 (1:5)	-12	-12	-10	-10	-11
A1 + B2 (1:3)	-13	-16	-12	-15	-14
A2 + B2 (1:3)	-10	-12	-10	-13	-13
A3 + B2 (1:3)	-9	-11	-12	-12	-12
A4 + B1 (1:4)	-12	-13	-11	-12	-10
A5 + B3 (1:4)	-12	-13	-13	-10	-11
B1 (Vergleich)	-10	-4	-5	-3	-4
B2 (Vergleich)	-11	-7	-5	-4	-5
B3 (Vergleich)	-10	-9	-7	-7	-5

Tabelle 4

CFPP-Stabilität in Testöl 2					
Die Dosierrate in Testöl 2 beträgt 800 ppm Additiv, 50 % in Kerosin					
	CFPP				
	(sofort)	1 Woche	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
A5 + B3 (1:4)	-13	-14	-15	-11	-12

EP 0 931 824 A2

Tabelle 4 (fortgesetzt)

CFPP-Stabilität in Testöl 2					
Die Dosiertrate in Testöl 2 beträgt 800 ppm Additiv, 50 % in Kerosin					
	CFPP				
A1 + B2 (1:5)	-11	-13	-13	-12	-12
B2 (Vergleich)	-10	-9	-7	-8	-5
B3 (Vergleich)	-10	-9	-6	-6	-5

Tabelle 5a

CFPP-Stabilität in Testöl 6			
CFPP-Werte sofort nach Additivierung			
Additiv	CFPP (°C)		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm
B1	-10	-15	-16
B2	- 9	-14	-15
A4 + B1 (1:3)	-11	-16	-17
A4 + B2 (1:5)	-10	-14	-15

Tabelle 5b

CFPP-Stabilität in Testöl 6			
CFPP-Werte nach 4-tägiger Lagerung bei 2 °C			
Additiv	CFPP (°C)		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm
B1	- 9	-10	- 9
B2	- 8	-10	- 9
A4 + B1 (1:3)	-11	-15	-17
A4 + B2 (1:5)	-11	-15	-16

Tabelle 6

CFPP-Synergismus in Testöl 3			
	50 ppm	100 pm	200 ppm
A1 + B2 (1:1)	-19	-22	-27
A1 + B1 (1:1)	-20	-21	-24
A1 (Vergleich)	-16	-18	-18
B1 (Vergleich)	-17	-20	-23

EP 0 931 824 A2

Tabelle 6 (fortgesetzt)

CFPP-Synergismus in Testöl 3			
	50 ppm	100 ppm	200 ppm
B2 (Vergleich)	-11	-15	-22

Tabelle 7

CFPP-Synergismus in Testöl 4			
	100 ppm	200 ppm	300 ppm
A1 + B2 (1:1)	-11	-14	-15
A1 + B1 (1:1)	-11	-14	-15
A1 (Vergleich)	-6	-8	-10
B1 (Vergleich)	1	-8	-12
B2 (Vergleich)	-3	-2	-5

Löslichkeit der Mischungen

[0044] Das Löslichkeitsverhalten der Terpolymerisate wird im British-Rail Test wie folgt bestimmt: 400 ppm einer auf 22°C temperierten Dispersion des Polymerisats in Kerosin werden in 200 ml des auf 22°C temperierten Testöls 5 dosiert und 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach 24 Stunden Lagerung bei +3°C wird 15 Sekunden geschüttelt und anschließend bei 3°C in drei Portionen von je 50 ml über einen 1,6 µm-Glasfibernmicrofilter (Ø 25 mm; Whatman GFA, Best.-Nr. 1820025) filtriert. Aus den drei Filtrationszeiten T₁, T₂ und T₃, deren Summe 20 Minuten nicht übersteigen darf, wird der ADT-Wert wie folgt berechnet:

$$ADT = \frac{(T_3 - T_1)}{T_2} \cdot 50$$

[0045] Ein ADT-Wert ≤ 15 wird als Anhaltspunkt dafür angesehen, daß das Gasöl in "normal" kalter Witterung zufriedenstellend verwendbar ist. Produkte mit ADT-Werten > 25 werden als nicht filtrierbar bezeichnet.

Tabelle 8

Löslichkeit der Additive	
	ADT
Blindwert (ohne Additiv)	3,0
A5 + B3 (1:4)	9,4
A1 + B2 (1:5)	4,8
A1 + B1 (1:1)	13,3
A2 + B2 (1:3)	5,2
B2 (Vergleich)	5,4
B2 + 4 % EVA-Copolymer mit 13,5 Gew.-% Vinylacetat (gemäß WO 97/17905)	60

Tabelle 8 (fortgesetzt)

Löslichkeit der Additive	
	ADT
B2 + 10 % EVA-Copolymer mit 13,5 Gew.-% Vinylacetat (gemäß WO 97/17905)	nicht filtrierbar (115 ml in 20 Minuten)

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

[0046]

Solvent Naphtha aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C

®Shellsol AB

®Solvesso 150

®Solvesso 200 aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C

®Exxsol Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C

®ISOPAR (Exxon) isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®ISOPAR L: 190 bis 210°C

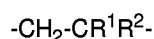
®Shellsol D hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und einem Gehalt an n-Paraffinen der Kettenlänge C₁₈ und länger von mindestens 8 Gew.-%, gekennzeichnet durch die Zugabe eines Additivs, enthaltend eine Mischung aus entweder

A1) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

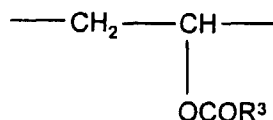
a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



1

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2

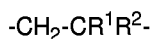


2

worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, oder, alternativ zu A1)

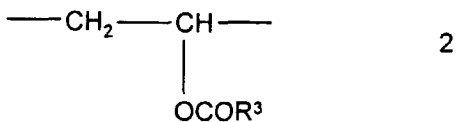
A2) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



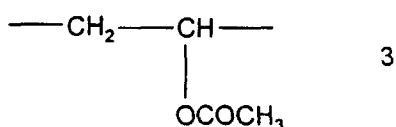
worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R^3 gesättigtes, verzweigtes $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ -Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) bis zu 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



wobei die Summe der molaren Anteile an Struktureinheiten der Formeln 2 und 3 zwischen 4 und 12 mol-% liegt,

und

B) 85 bis 50 Gew-% mindestens eines weiteren Copolymers oder Terpolymers aus Ethylen und Vinylestern oder Acrylsäureestern, das für sich allein ein Kaltfließverbesserer ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Neoalkylrest mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymer A1) vorzugsweise 5 bis 10 mol-%, insbesondere 7 bis 10 mol-% der Struktureinheiten der Formel 2 enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymer A2) 3 bis 10 mol-% Struktureinheiten der Formel 3 und 1 bis 6, insbesondere 1,5 bis 4 mol-% Struktureinheiten der Formel 2 enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Additivmischung Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas aufweist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die unter A1), A2) oder B) genannten Copolymere bis zu 5 Gew.-% weiterer Comonomere enthalten.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Comonomere Vinylester, Vinylether, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester, Isobutylen oder höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen, Verwendung finden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Paraffindispersatoren und/oder Kammpolymere als weitere Komponenten der Additivzusammensetzung zugesetzt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Additivmischungen

20 bis 40 Gew.-% der Komponenten A1) oder A2) und 60 bis 80 Gew.-% der Komponente B) enthalten.

11. Additiv zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mineralölen und Mineralödestillaten, enthaltend eine Mischung aus entweder

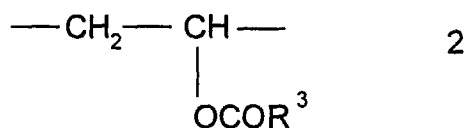
A1) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R^3 gesättigtes, verzweigtes $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, oder, alternativ zu A1)

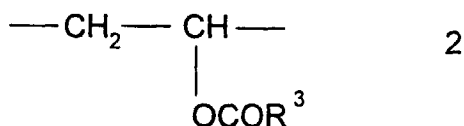
A2) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



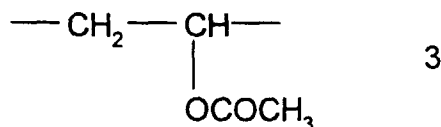
worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R^3 gesättigtes, verzweigtes $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) bis zu 10 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 4 und 12 mol-% liegt, und

und

B) 85 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren Copolymers oder Terpolymers aus Ethylen und Vinylestern oder Acrylsäureestern, das für sich allein ein Kaltfließverbesserer ist.

12. Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl mit einem Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und einem Gehalt an n-Paraffinen der Kettenlänge C₁₈ und länger von mindestens 8 Gew.-% und ein Additiv, enthaltend eine Mischung aus entweder

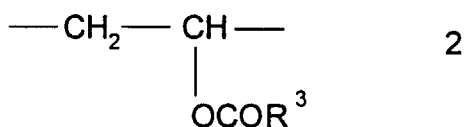
A1) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol.-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol.-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, oder, alternativ zu A1)

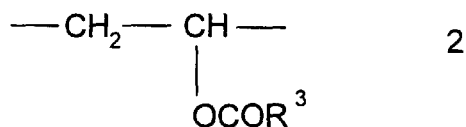
A2) 15 bis 50 Gew.-% eines Copolymers aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) bis zu 96 mol.-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1



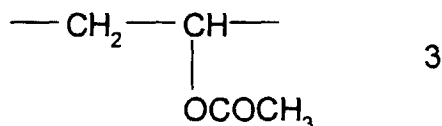
worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

b) 1 bis 10 mol.-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) bis zu 10 mol.-% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 4 und 12 mol.-% liegt, und

und

B) 85 bis 50 Gew-% mindestens eines weiteren Copolymers oder Terpolymers aus Ethylen und Vinylestern oder Acrylsäureestern, das für sich allein ein Kaltfließverbesserer ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55