

①⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**14.12.83**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 10 L 1/18**

②① Anmeldenummer: **80890087.2**

②② Anmeldetag: **31.07.80**

⑤④ **Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fließvermögen bei tiefen Temperaturen.**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.02.82 Patentblatt 82/6**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**14.12.83 Patentblatt 83/50**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE FR NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 003 489**  
**DE - A - 1 914 756**  
**FR - A - 2 099 117**  
**GB - A - 968 462**  
**US - A - 3 887 610**

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

⑦③ Patentinhaber: **VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", DDR-4220 Leuna 3 (DD)**

⑦② Erfinder: **Nette, Wolfgang, Dr., Karl-Marx-Platz 12, 4203 Bad Dürrenberg (DD)**  
Erfinder: **Täubert, Hiltrud, Dr., Nordstrasse 47, 4850 Weissenfels (DD)**  
Erfinder: **Schlemmer, Leo, Dipl. Chem., Bl. 233/2, 4090 Halle-Neustadt (DD)**  
Erfinder: **Gebauer, Manfred, Dipl. Chem., Bl. 516/1, 4090 Halle-Neustadt (DD)**  
Erfinder: **Uhlig, Gerhard, Bl. 167/2, 4090 Halle-Neustadt (DD)**  
Erfinder: **Welker, Jürgen, Dr., Bl. 201/1, 4090 Halle-Neustadt (DD)**  
Erfinder: **Döscher, Lutz, Dipl. Chem., Bl. 619/1, 4090 Halle-Neustadt (DD)**  
Erfinder: **Bormann, Konrad, Dr., Wilhelm-Pieck-Strasse 1, 1330 Schwedt (DD)**  
Erfinder: **Stirnal, Günter, Dipl. Ing., Friedrich-Wolf-Ring 54, 1330 Schwedt (DD)**  
Erfinder: **Limmer, Heinz, Dipl. Chem., Ernst Thälmannstrasse 168, 133 Schwedt (DD)**  
Erfinder: **Gerstmeyer, Annelies, Dipl. Chem., H.-Heine-Ring 22, 1330 Schwedt (DD)**

⑦④ Vertreter: **Puchberger, Rolf, Dipl. Ing. et al, Patentanwälte Dipl. Ing. Rolf Puchberger Dipl. Ing. Georg Puchberger Singerstrasse 13, A-1010 Wien (AT)**

**EP 0 045 342 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

## Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fliessvermögen bei tiefen Temperaturen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Heiz- oder Treibstoffmischungen, insbesondere Mitteldestillate, mit einem Zusatz an Polymeren, der das Fliessvermögen der Mischung bei tiefen Temperaturen verbessert.

Die in den Mitteldestillaten (Siedebereich 453-673 K bzw. 180 bis 400° C) enthaltenen Paraffine sind kristallisationsfähig und fallen bei tiefen Temperaturen aus, agglomerieren allmählich zu grösseren Gebilden und setzen schliesslich die Fliess- und Pumpfähigkeit sowie die Filtrierbarkeit herab, so dass die Verwendung der Öle eingeschränkt wird.

Es ist seit langem bekannt, dass eine Reihe von Polymeren, wie chlorierte Polyäthylene, Äthylen/Propylen-Mischpolymere, Copolymere aus Äthylen mit Akrylestern oder Vinylestern, flüssige Kondensationsprodukte aus mehrfach ungesättigten Monoestern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Polyolefine, Polyestergergemische, Polymethacrylate, Säureamide, akylierte Naphthene allein oder im Gemisch, das Kälteverhalten von Mitteldestillaten und damit den Gebrauchswert erhöhen (H. Gondermann und H.H. Giere, „Chemiker Zeitung“, 97 [1973] 9 S.462-469).

Der Einsatz von Äthylencopolymeren, speziell Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren, als Fliessverbesserer für Mitteldestillate in dem Konzentrationsbereich 0,001 bis 1 Masse-%, der mittleren Molekularmasse von 500 bis 50 000 und dem Comonomergehalt von 1 bis 60 Masse-% ist allgemein bekannt (DE-C Nr. 1147799, DE-A Nr. 1162630, DE-B Nr. 1645873, DE-A Nr. 2227786).

Es ist auch bekannt (DE-B Nr. 1914756), als Fliessverbesserer Copolymere zu benutzen, in denen bei der Herstellung durch die Begrenzung der Polymerisationstemperatur der Grad der Verzweigungen eingestellt wird. Bei diesen Verzweigungen handelt es sich um sogenannte Kurzkettenverzweigungen oder Äthylenseitenketten. Diese bilden sich an dem Hauptkettenmolekül nach dem sogenannten *backbiting*- Mechanismus und enthalten 4 bis 6 C-Atome.

Diese Art von Verzweigungen beeinträchtigt die Wirksamkeit von Fliessverbessern, da sie zum einen den Einbau des Polymeren in die Störstellen des Wachskristallgitters erschweren und zum anderen das weitere Anwachsen von Wachskristallen (Abschirmeffekt) nicht genügend verhindern.

Es ist weiterhin bekannt, dass man Mitteldestillate mit verbessertem Tieftemperaturverhalten erhalten kann, wenn man sie mit einer Kombination von

a) 1 bis 20 Gew.-Teilen einer als Kristallisationsverbesserer oder Impfkern wirksamen polymeren Verbindung, und

b) 1 bis 99 Gew.-Teilen einer als Wachskristallisationshemmer wirksamen polymeren Verbindung

versetzt (DE-A Nr. 2206719).

Im allgemeinen weisen die als Impfkern einge-

setzten Verbindungen ein Molekulargewicht von 500 bis 30 000 und vorzugsweise 500 bis 10 000 und die als Kristallisationshemmer eingesetzten Verbindungen ein Molekulargewicht von 1 200 bis 20 000 und vorzugsweise 1 200 bis 6 000 auf. In den bevorzugten Ausführungsformen werden verschiedene Copolymere aus Äthylen und Vinylacetat eingesetzt, wobei das Verhältnis zwischen der Konzentration des Vinylacetates und dem Molekulargewicht des Copolymeren besonders wichtig ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Verbesserung des Kälteverhaltens von Heiz- oder Treibstoffmischungen durch Zusatz spezieller Polymerer, durch deren Gegenwart das Fliessvermögen und die Pumpfähigkeit bei tiefen Temperaturen verbessert werden.

Zur Lösung der Aufgabe wird erfindungsgemäss bei einer Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fliessvermögen bei tiefen Temperaturen bestehend aus Heiz- oder Treibstoffen mit einem Siedebereich oberhalb von 453 K und aus Äthylencopolymeren vorgeschlagen, dass die Kraftstoffzusammensetzung 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Äthylencopolymeren mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 5 000, vorzugsweise 1 000 bis 3 500, und einem Comonomergehalt von 25 bis 60 Gew.-% enthält, 3 bis 10 Langkettenverzweigungen pro 10<sup>4</sup> C-Atome besitzt.

Die Langkettenverzweigungen besitzen eine Kettenlänge von mindestens 100 C-Atomen und sind teilweise beträchtlich länger. Damit unterscheiden sie sich deutlich von den Kurzkettenverzweigungen, die bei anderen Fliessverbessern bekannt sind und vorzugsweise aus Methylgruppen bestehen. Es haben sich besonders Äthylen-Vinylacetat-Copolymere mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 500, einem Vinylacetatgehalt von 35 bis 50 Gew.-% und 4 bis 8 Langkettenverzweigungen pro 10<sup>4</sup> C-Atome als geeignet erwiesen. Diese Copolymeren zeigen ein gutes Lösungsverhalten in den meisten aromatischen Lösungsmitteln, so dass die Zusatzstoffe sowohl in Form eines Konzentrates in einem aromatischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch als auch direkt in den Kraftstoff gegeben werden können.

Besonders vorteilhaft ist, dass diese Copolymeren durch wiederholtes Abkühlen und Erwärmen kaum eine Beeinträchtigung der Wirkung zeigen, da sie ein gutes Lösungsverhalten zeigen.

Aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Zusammensetzung verfügen die erfindungsgemäss eingesetzten Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren sowohl über die notwendigen Polymethylensegmente, die von den Vinylacetateinheiten unterbrochen werden, sich aber an den Störstellen in das Gitter der Wachskristalle einbauen können, als auch über voluminöse Gruppen aufgrund der Langkettenverzweigungen, die den weiteren Einbau der in den Mitteldestillaten enthaltenen Paraf-

fine an den Störstellen der Gitter erschweren und damit das weitere Kristallwachstum vermindern.

Mikrofotografien von unter extremen Bedingungen abgeschiedenen Wachskristallen des unbeschnittenen Ausgangsdieselskraftstoffes und des mit den erfindungsgemässen Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren versetzten Dieselskraftstoffes zeigten, dass durch den Zusatz des Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren die Abscheidung der Wachse als schwammartige Masse oder plättchenförmige Kristalle wesentlich verschoben wird, so dass die Grösse der sich bildenden Wachskristalle um 40 bis 60% verkleinert wird.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das verwendete Äthylen/Vinylacetat-Copolymere durch Veresterung mit 2-Äthylhexylacryl-, Isobutylacryl-, Laurylacryl- und Phthalsäure, mit weiteren grossen, raumfüllenden Substituenten versehen sein.

#### Beispiel 1

Es wurde ein Dieselskraftstoff mit einem Siedebereich von 473 bis 628 K, einem Stockpunkt von 261 K und einem CFPP von 266 K eingesetzt. Diesem Kraftstoff wurde ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 38 Masse-% einer zahlenmittleren Molekularmasse von 2650 und 5 Langkettenverzweigungen pro  $10^4$  C-Atomen in Form einer Lösung zugegeben. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Copolymeren in DK (Masse-%)	Stockpunkt (K)	CFPP (K)
0,005	253	259
0,01	248	256
0,03	242	250
0,06	238	245

#### Beispiel 2

Es wurde ein Dieselskraftstoff mit einem Siedebereich von 471 bis 615 K, einem Stockpunkt von 269 K und einem CFPP von 267 K eingesetzt. Diesem Kraftstoff wurde ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 44 Masse-%, einer zahlenmittleren Molekularmasse von 1870 und 8 Langkettenverzweigungen pro  $10^4$  C-Atomen in Form einer Lösung zugegeben. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Copolymeren in DK (Masse-%)	Stockpunkt (K)	CFPP (K)
0,005	250	259
0,01	242	256
0,03	238	249
0,06	234	241

#### Beispiel 3

Einem Heizöl HE-D (nach TGL 3667) mit einem Stockpunkt von 286 K wurde ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 44 Masse-%, einer zahlenmittleren Molekularmasse von 1870 und 8 Langkettenverzweigungen pro  $10^4$  C-Atomen zugesetzt. Es wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Copolymeren im Heizöl (Masse-%)	Stockpunkt (K)
0,075	277
0,09	275
0,15	268

#### Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fliessvermögen bei tiefen Temperaturen bestehend aus Heiz- oder Treibstoffen mit einem Siedebereich oberhalb von 453 K und aus Äthylen-copolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstoffzusammensetzung 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Äthylencopolymeren mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 5000, vorzugsweise 1000 bis 3500, und einem Comonomergehalt von 25 bis 60 Gew.-% enthält, welches 3 bis 10 Langkettenverzweigungen pro  $10^4$  C-Atome besitzt.

2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Comonomere Vinylester und vorzugsweise Vinylacetat enthält.

3. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Äthylen/Vinylacetat-Copolymere durch Veresterung mit 2-Äthylhexylacryl-, Isobutylacryl-, Laurylacryl- und Phthalsäure, mit weiteren grossen, raumfüllenden Substituenten versehen ist.

4. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mit weiteren Verbindungen versetzt werden kann, die als *cold-filter-plugging-point*-Verbesserer, Antioxydantien, Restinhibitoren oder Schlamminhibitoren und Schlammdispersiermittel wirken.

#### Claims

1. Fuel composition with improved flow at low temperatures, consisting of heating fuels or engine fuels with a boiling range of above 453 K and of ethylene copolymers, characterized in that the fuel composition contains 0.001 to 0.5% by weight of an ethylene copolymer having a number-average mean molecular weight of 500 to 5,000, preferably 1,000 to 3,500, and a comonomer content of 25 to 60% by weight, which copolymer has 3 to 10 long-chain branches per  $10^4$  C atoms.

2. Fuel composition according to claim 1, characterized in that it contains vinyl esters, preferably vinyl acetate, as comonomers.

3. Fuel composition according to claims 1 and 2, characterized in that the ethylene/vinyl acetate copolymer is provided with additional large, bulky substituents by esterification with 2-ethylhexylacrylic acid, isobutylacrylic acid, laurylacrylic acid and phthalic acid.

4. Fuel composition according to claims 1, 2 and 3, characterized in that there may be added to the mixture further compounds which act as cold-

filter plugging point improvers, antioxidants, residual inhibitors or sludge inhibitors, and sludge dispersants.

### Revendications

1. Composition de combustible ayant un écoulement amélioré à basses températures, composée de combustibles ou de mazouts de chauffage avec une gamme d'ébullition supérieure à 453 K et contenant des copolymères de l'éthylène, caractérisée en ce que la composition de combustible contient 0,001 à 0,5% en poids d'un copolymère de l'éthylène d'un poids moléculaire moyen compris entre 500 et 5000, de préférence entre 1000 et 3500, et de 25 à 60% en poids d'un comonomère, comprenant 3 à 10 ramifications à longue chaîne pour  $10^4$  atomes de carbone.

2. Composition de combustible suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le comonomère est un ester vinylique et en particulier de l'acétate de vinyle.

5 3. Composition de combustible suivant les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contient, par suite d'une estérification par l'acide éthyl-2-hexylacrylique, l'acide isobutylacrylique, 10 l'acide laurylacrylique ou l'acide phtalique, d'autres substituants volumineux.

15 4. Composition de combustible suivant les revendications 1, 2 et 3, caractérisée en ce qu'elle contient d'autres agents efficaces pour abaisser le point de colmatage du filtre froid, comme antioxygènes, comme inhibiteurs de la formation de résidus ou de boues et comme agents de dispersion des boues.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4