



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 215 796 A5

3(51) C 10 L 1/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 10 L / 255 438 8
 (31) 8110081
 8135071

(22) 31.03.82
 (32) 31.03.81
 20.11.81

(44) 21.11.84
 (33) GB
 GB

(71) siehe (73)
 (72) Tack, Robert D.; Brazier, John R. T.; Lewtas, Kenneth, GB
 (73) Exxon Research and Engineering Company, Florham Park, New Jersey, US

(54) Additiv-Konzentrat als Zusatz für Destillatbrennstoff

(57) Die Erfindung betrifft ein Additiv-Konzentrat als Zusatz für einen Destillatbrennstoff sowie ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Destillatbrennstoffen. Ziel der Erfindung ist es, die Fließigenschaften von Heizöl bei tieferen Temperaturen zu verbessern. Erfindungsaufgabe ist die Bereitstellung neuer Additiv-Konzentrate für Destillatbrennstoffe. Erfindungsgemäß besteht das Konzentrat aus (A) einem Ester, Ether, Ester/Ether oder deren Gemischen mit der allgemeinen Formel $R-O-(A)-O-R^1$, worin R und R^1 gleich oder verschieden sind und n-Alkyl, n-Alkyl-CO-, n-Alkyl-O-CO- $(CH_2)_n$ - oder n-Alkyl-O-CO- $(CH_2)_n$ -CO- sein können, wobei die Alkylgruppe linear und gesättigt ist und 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthält und A ein Polyoxyalkylenglykol mit einer relativen Molmasse von 100 bis 5 000 ist, worin die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, und (B) einem Ethylencopolymer-Wachskristall-Wachstumsinhibitor oder einer öllöslichen polaren Wachskristall-Wachstumsinhibitor- C_{30} - C_{300} -Stickstoffverbindung.

Additiv-Konzentrat als Zusatz für Destillatbrennstoff

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Additiv-Konzentrat als Zusatz für Destillatbrennstoff sowie ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Destillatbrennstoffen unter Einsatz dieses Konzentrats.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die GB-PS 900 202 und 1 263 152 betreffen die Verwendung niedrigmolekularer Copolymere von Äthylen und ungesättigten Estern, vor allem Vinylacetat, wogegen die GB-PS 1 374 051 die Verwendung eines Additivsystems umfaßt, das sowohl die Temperatur erhöht, bei der die Wachskristallisation einsetzt, als auch die Größe der Wachskristalle einschränkt. Die Verwendung niedrigmolekularer Copolymere von Äthylen und anderen Olefinen als Pourpoint-Depressoren (Fließpunktserniedriger) für Destillatbrennstoffe wird in den GB-PS 848 777, 993 744 und 1 068 000 und der US-PS 3 679 380 beschrieben. In den US-PS 3 374 073, 3 499 741, 3 507 636, 3 524 732, 3 608 231 und 3 681 302 werden verschiedene andere Spezialarten von Polymeren als Additive für Destillatbrennstoffe vorgestellt.

Es ist auch vorgeschlagen worden, daß Kombinationen von Additiven für Destillatbrennstoffe zur weiteren Verbesserung ihrer Fließ- und Pourpointeigenschaften verwendet werden können. Zum Beispiel betrifft die US-PS 3 661 541 die Verwendung von Kombinationen von Äthylen/ungesättigten Estercopolymerarten des Additivs und des niedrigmolekularen Äthylen/Propylencopolymeren von GB-PS 993 744.

In der US-PS 3 658 493 werden verschiedene Stickstoffsalze und Amide von Säuren wie Mono- und Dicarbonsäuren, Phenolen und Sulfonsäuren in Verbindung mit Äthylenhomo- und -copolymer-Pourpoint-Depressoren für Mitteldestillatöle beschrieben. Der US-PS 3 982 909 ist zu entnehmen, daß Stickstoffverbindungen wie Amide, Diamide und Ammoniumsalze von Monoamiden und Monoestern von Dicarbonsäuren, allein oder in Kombination mit von mikrokristallinem Wachs abgeleitetem Erdöl und/oder einem Pourpoint-Depressor, vor allem einen polymeren Pourpoint-Depressor mit Äthylenhauptkette, Wachskristallmodifikatoren und Kaltfließverbesserer für Mitteldestillattheizöle, einschließlich Dieselöl, sind.

Aus den US-PS 3 444 082 und 3 946 093 geht die Verwendung von verschiedenen Amiden und Aminsalzen von Alkenylsuccinsäureanhydrid in Kombination mit Äthylencopolymer-Pourpoint-Depressoren für Destillatbrennstoffe hervor.

Die US-PS 3 762 888 beschreibt ein Fließverbesserungs-Additiv für Mitteldestillatbrennstoffe, das als erste Komponente Polymer wie Äthylencopolymer und als zweite Komponente eine Reihe organischer Verbindungen enthält, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein geradkettiges Polymethylensegment enthalten, das aus der Fettester von Polyolen, alkoxylierte Polyäther, Alkanolester und dgl. umfassenden Gruppe ausgewählt ist. Von größter Bedeutung hinsichtlich der vorliegenden Erfindung ist, daß in dieser US-PS angeführt wird, daß es sich bei der zweiten Komponente um eine solche handelt, die im allgemeinen nur geringe oder keine das Fließen verbessernde Eigenschaften vermittelt, wenn sie ohne die Anwesenheit der ersten Polymerkomponente verwendet wird.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile der geschilderten Verfahren zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Einsatz bestimmter Verbindungen eine Fließverbesserung von Destillatbrennstoffen zu erreichen.

Erfindungsgemäß erweisen sich bestimmte Polyoxyalkylenester, -äther, -äther/-ester und Gemische davon als wirksame Fließverbesserer für Destillatbrennstoffe. Es ist vorteilhaft, daß sie als alleiniges Additiv für engsiedende Destillatbrennstoffe (wie anschließend noch erläutert wird) verwendet werden können, die in vielen Fällen nicht auf herkömmliche Fließverbesserer-Additive reagieren. Die Verwendung solcher engsiedender Destillate steigt infolge der Anforderungen an die Raffinerien, mehr Destillate im Kerosinbereich zu erzeugen, wodurch der Anfangssiedepunkt des Mitteldestillats höher liegt und somit eine Verringerung des Endsiedepunktes des Destillats erforderlich wird, um den Trübungspunkt-Spezifikationen zu entsprechen. Diese engsiedenden Destillate haben daher einen entsprechend höheren Anfangssiedepunkt und einen relativ niedrigeren Endsiedepunkt.

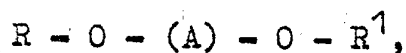
Allgemein kann gesagt werden, daß die dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Additive für die Unterdrückung des Wachstums von sich abtrennenden Wachskristallen bei im Bereich von 120 °C bis 500 °C, vor allem 160 °C bis 400 °C, siedenden Destillatheizölen durchaus nützlich sind, daß

aber weitere Verbesserungen notwendig sind. Es hat sich allerdings als schwierig erwiesen, das Fließen und die Filtrierbarkeit von Destillatölen, die einen verhältnismäßig engen Siedebereich aufweisen, zu verbessern. Man hat jetzt gefunden, daß bestimmte Polyalkylenester, -äther, -ester/-äther und Gemische davon besonders nützlich für die Behandlung engsiedender Destillatbrennstoffe sind, um deren Fließeigenschaften zu verbessern. Unter der Bezeichnung "engsiedendes Destillat" sollen diejenigen Destillatbrennstoffe zu verstehen sein, die im Bereich von $200^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ bis $340^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ siedend, wobei Brennstoffe mit außerhalb dieses Bereiches liegenden Siedemerkmalen als breitsiedende Destillate bezeichnet werden.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Polyoxoalkylenestern, -äthern, -ester/-äthern und Gemischen davon, die mindestens zwei lineare gesättigte C_{10} bis C_{30} -Alkylgruppen enthalten, und eines Polyoxoalkylenglycols mit einer relativen Molekülmasse von 100 bis 5000, vorzugsweise 200 bis 5000, wobei die Alkylgruppe in dem Polyoxoalkylenglycol 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, als Fließverbesserer-Additiv für Destillattheizöle, speziell für engsiedende Destillattheizöle.

Außerdem wird durch die Erfindung in ihrem breitesten Aspekt ein Destillattheizöl zur Verfügung gestellt, das im Bereich von 120°C bis 500°C siedet und 0,0001 bis 0,5 Masse-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Masse-%, des oben genannten Polyalkylenesters, -äthers, -ester/-äthers oder von Gemischen davon als Fließverbesserer-Additiv, entweder allein oder in Kombination mit anderen Fließverbesserer-Additiven, enthält.

Die für die Erfindung geeigneten bevorzugten Ester, Äther oder Ester/Äther können strukturell durch folgende Formel dargestellt werden:



worin R und R¹ gleich oder unterschiedlich sind und sein können:

(a) n-Alkyl

(b) n-Alkyl - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$

(c) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_n -$

(d) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_n - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$,

wobei die Alkylgruppe linear und gesättigt ist und 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthält und A das Polyoxyalkylensegment des Glycols darstellt, in dem die Alkylengruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome hat, z. B. eine Polyoxymethylen-, Polyoxyäthylen- oder Polyoxytrimethylenkomponente, die im wesentlichen linear ist; ein gewisser Grad der Verzweigung mit Seitenketten von niederem Alkyl (wie bei Polyoxypropylenglycol) kann toleriert werden, um jedoch die erfindungsgemäße Aufgabe erfüllen zu können, sollte das Glycol im wesentlichen linear sein.

Geeignete Glycole sind im allgemeinen die im wesentlichen linearen Polyäthylenglycole (PEG) und Polypropylenglycole (PPG) mit einer relativen Molekülmasse von etwa 100 bis 5000, vorzugsweise etwa 200 bis 2000, wobei der letztere Bereich besonders für die Verbesserung der Fließeigenschaften von engsiedenden Destillaten geeignet ist.

Ester sind die bevorzugten erfindungsgemäßen Additive, und Fettsäuren, die etwa 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten,

sind für die Umsetzung mit den Glycolen zur Bildung der erfindungsgemäßen Esteradditive zu gebrauchen. Soll aber das Additiv für engsiedende Destillate verwendet werden, wird die Verwendung einer C_{18} - C_{24} -Fettsäure, vor allem von Behensäure oder Gemischen von Stearin- und Behensäure bevorzugt. Die Ester können auch durch Veresterung von polyäthoxylierten Fettsäuren und polyäthoxylierten Alkoholen hergestellt werden.

Polyoxyalkylendiester, -diäther, -äther/-ester und Gemische davon sind als Additive geeignet, wobei Diester für die Verwendung bei engsiedenden Destillaten bevorzugt werden. Da geringfügige Mengen von Monoäthern und Monoestern ebenfalls vorhanden sein können und oftmals während des Herstellungsprozesses gebildet werden, ist es für die Wirksamkeit des Additivs wichtig, daß eine größere Menge der Dialkylverbindung vorhanden ist. Bevorzugt werden vor allem Stearin- oder Behendiester von Polyäthylenglycol, Polypropylenglycol oder Polyäthylen/Polypropylenglycolgemischen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden daher engsiedende Destillatbrennstoffe nach obiger Definition zur Verfügung gestellt, die in ihren Fließ- und Filtrierbarkeitseigenschaften dadurch verbessert werden, daß sie als Fließverbesserer den Ester, Äther oder Ester/Äther eines Polyäthylenglycols oder Polypropylenglycols mit einer relativen Molekülmasse von 100 bis 5000 und eine C_{18} - C_{24} -Fettsäure in einer zwischen etwa 0,0001 und 0,5 Masse-%, vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,05 Masse-% liegenden Menge in bezug auf die Masse des zu behandelnden Brennstoffes enthalten. Wenn ein Polyäthylenglycolderivat verwendet wird, ist es günstig, wenn das Polyäthylenglycol eine relative Molekülmasse von 200 bis 1500 hat, und bei der Verwendung eines Polypropylenglycols empfiehlt sich eines mit einer

relativen Molekülmasse von 200 bis 2000. Am besten ist es, wenn das Polyalkylenglycol eine zwischen 200 und 800 liegende relative Molekülmasse hat.

Die Polyoxyalkylenester, -äther oder -ester/-äther können als alleiniges Additiv oder in Verbindung mit anderen Additiven verwendet werden. Bei engsiedenden Destillaten, die bekanntlich im allgemeinen nicht auf herkömmliche Additive reagieren, sind die erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenester, -äther oder -ester/-äther häufig als alleinige Additive wirksam. Bei den breitsiedenden Destillatbrennstoffen werden dagegen die erfindungsgemäßen Ester-, Äther- oder Ester-Äther-Additive vorzugsweise in Verbindung mit anderen Fließverbesserer-Additiven verwendet.

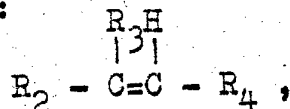
Diese Fließverbesserer-Additiv-Kombinationen der oben genannten Polyoxyalkylenester-, -äther, -ester/-äther oder Gemische davon mit anderen Additiven bilden eine weitere Ausführungsform der Erfindung.

Bei breiter siedenden Destillatbrennstoffen sind die anderen Additive vorzugsweise halogenierte Polymere von Äthylen, vor allem chlorierte Polyäthylen, und noch besser Copolymere von Äthylen mit anderen ungesättigten Monomeren. Allgemeiner ausgedrückt handelt es sich bei diesen anderen herkömmlichen Additiven um Äthylencopolymere, die praktisch als Wachskristallmodifikatoren mit einem osmometrischen Dampfdruck (V.P.O.) von 500 bis 10 000 Mn gekennzeichnet werden und 3 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol, Äthylen je Mol eines zweiten äthylenisch ungesättigten Monomeren enthalten.

Die Äthylen/Vinylacetatcopolymer-Fließverbesserer werden ganz besonders bevorzugt. Kombinationen aus 90 bis 10, vor-

zugsweise 50 bis 10, und am besten etwa 20 bis 40 Masse-% erfindungsgemäßem Polyoxyalkylenester oder -äther und 10 bis 90, vorzugsweise 50 bis 90, und am besten etwa 80 bis 60 Masse-% des Äthylen/ungesättigten Estercopolymeren werden bevorzugt. Die Äthylen/Vinylacetatcopolymere, vor allem diejenigen, die 10 bis 40 Masse-%, besser etwa 25 bis 35 Masse-%, Vinylacetat enthalten und ein Dampfdruck-Osmometrie-(VPO)-Zahlenmittel der Molekülmasse von etwa 1000 bis 6000, vorzugsweise 1500 bis 4500, aufweisen, sind die bevorzugten Coadditive. Das Dibehenat von Polyäthylenglycol mit einer relativen Molekülmasse von 200 bis 1500, vor allem 800 bis 1500, ist der für die Verwendung in derartigen Kombinationen bevorzugte Glycolester.

Die ungesättigten Monomere, die mit Äthylen copolymerisiert werden können, umfassen ungesättigte Mono- und Diester mit der allgemeinen Formel:



worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist; R eine $-OOCR_5$ -Gruppe darstellt, in der R_5 Wasserstoff oder eine C_1 bis C_{28} -, im allgemeinen eine C_1 bis C_{17} - und vorzugsweise eine C_1 bis C_8 -gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe darstellt; oder R_2 eine $-COOR_5$ -Gruppe ist, worin R_5 die oben erläuterte Bedeutung hat, allerdings nicht Wasserstoff ist, und R_4 Wasserstoff oder $-COOR_5$ nach obiger Definition ist. Wenn R_2 und R_4 Wasserstoff sind und R_2 $-COOR_5$ darstellt, enthält das Monomere Vinylalkoholester von C_1 bis C_{29} , im allgemeinen C_1 bis C_{18} -Monocarbonsäure, und vorzugsweise C_2 bis C_5 -Monocarbonsäure. Beispiele für derartige Ester umfassen Vinylacetat, Vinylisobutyrat, Vinyl Laurat, Vinylmyristat und Vinylpalmitat, wobei Vinylacetat der bevorzugte Vinylester

28.9.83

ist. Wenn R_2 -COOR₅ ist und R_3 Wasserstoff, dann umfassen derartige Ester Methylacrylat, Isobutylacrylat, Methylmethacrylat, Laurylacrylat, C₁₃-Oxoalkoholester von Methacrylsäure usw. Beispiele für Monomere, in denen R_3 Wasserstoff ist und R_2 und R_4 -COOR₅-Gruppen sind, umfassen Mono- und Diester von ungesättigten Dicarbonsäuren wie Mono-C₁₃-Oxofumarat, Di-C₁₃-Oxofumarat, Diisopropylmaleat, Dilaurylfumarat und Äthylmethyلفumarat.

Die erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenester, -äther oder -ester/-äther können für Destillatbrennstoffe in Kombination mit polaren Verbindungen, entweder ionischen oder nichtionischen, verwendet werden, die in Brennstoffen die Fähigkeit besitzen, als Wachstumsinhibitoren der Wachskristalle zu wirken. Verbindungen, die polaren Stickstoff enthalten, haben sich als besonders wirksam erwiesen, wenn sie in Kombination mit den erfindungsgemäßen Glycolestern, -äthern oder ester/-äthern verwendet wurden, und bei diesen handelt es sich im allgemeinen um die C₃₀-C₃₀₀-, vorzugsweise C₅₀-C₁₅₀-Aminsalze und/oder Amide, die durch Umsetzung von mindestens einem Molanteil durch Hydrocarbyl substituierten Aminen mit einem Molanteil Hydrocarbylsäure mit 1 bis 4 Carbonsäuregruppen oder deren Anhydriden gebildet wurden. Ester/Amide können gleichfalls verwendet werden. Diese Stickstoffverbindungen werden in der US-PS 4 211 534 beschrieben. Geeignete Amine sind gewöhnlich langkettige primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre C₁₂-C₄₀-Amine oder Gemische davon, aber es können auch kurzkettigere Amine unter der Voraussetzung verwendet werden, daß die resultierende Stickstoffverbindung öllöslich ist und daher normalerweise etwa 30 bis 300 Gesamtkohlenstoffatome enthält. Die Stickstoffverbindung sollte auch mindestens ein geradkettiges C₈-C₄₀-Alkylsegment aufweisen.

Geeignete Amine umfassen primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre, bevorzugt werden jedoch sekundäre. Tertiäre und quaternäre Amine können nur Aminsalze bilden. Beispiele für Amine umfassen Tetradecylamin, Cocoamin, hydriertes Talgamin und dgl. Beispiel für sekundäre Amine sind Dioctadecylamin, Methyl-Behenylamin und dgl. Amingemische eignen sich ebenfalls, und viele von natürlichen Stoffen abgeleitete Amine sind Gemische. Das bevorzugte Amin ist ein hydriertes sekundäres Talgamin mit der Formel HNR_1R_2 , worin R_1 und R_2 Alkylgruppen sind, die von hydriertem Talgfett mit annähernd der folgenden Zusammensetzung 4 % C_{14} , 31 % C_{16} , 59 % C_{18} abgeleitet sind.

Beispiele für geeignete Carbonsäuren für die Herstellung dieser Stickstoffverbindungen (und deren Anhydride) umfassen Cyclohexandicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Cyclopentandicarbonsäure, Dialphanaphthylelessigsäure, Naphthalindicarbonsäure und dgl. Im allgemeinen werden diese Säuren etwa 5 bis 13 Kohlenstoffatome in der zyklischen Form besitzen. Bevorzugte, erfindungsgemäß nützliche Säuren sind Benzoldicarbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure und Orthophthalsäure. Orthophthalsäure oder deren Anhydrid sind die besonders bevorzugte Ausführungsform.

Es ist günstig, wenn die stickstoffhaltige Verbindung mindestens ein geradkettiges Alkylsegment hat, das von der Verbindung, die 8 bis 40, vorzugsweise 14 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, ausgeht. In dem Molekül muß auch mindestens eine Ammoniumsalz-, Aminsalt- oder Amidverkettung vorhanden sein. Die ganz besonders bevorzugte Aminverbindung ist das Amid-Aminsalt, das durch die Umsetzung von einem Molanteil Phthalsäureanhydrid mit 2 Molanteilen dihydriertem Talgamin

gebildet wurde. Eine andere bevorzugte Ausführungsform ist das durch Dehydrieren dieses Amid-Aminsalzes gebildete Diamid.

Kombinationen, die sich als ganz besonders wirksam bei breit-siedenden Destillatbrennstoffen erwiesen haben, sind diejenigen, die etwa 10 bis 90 Masse-%, vorzugsweise 50 bis 80 Masse-% und am besten 60 bis 80 Masse-%, der oben genannten Stickstoffverbindung und etwa 90 bis 10 Masse-%, vorzugsweise 50 bis 20 Masse-% und am besten 20 bis 40 Masse-%, des als erfindungsgemäße Additive verwendeten Polyoxyalkylenesters, -äthers, -äther/-esters oder der Gemische davon, enthalten, und derartige Kombinationen und Brennstoffe, die eine solche Kombination enthalten, sind weitere Ausführungsbeispiele der Erfindung.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel kann die Heizölzusammensetzung auch einen Schmieröl-Fließ-Depressor enthalten. Das hat sich als besonders günstig zur Verbesserung der Fließeigenschaften von Destillatbrennstoffen, die einen höheren Endsiedepunkt haben, vor allem bei denjenigen mit über 385 °C liegenden Endsiedepunkten, erwiesen. Beispiele für bevorzugte Schmieröl-Fließ-Depressoren sind Alkylaromaten wie diejenigen, die durch die Friedel-Crafts-Kondensation eines halogenierten Wachses, vorzugsweise eines geradkettigen Wachses, mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Naphthalin hergestellt wurden. Allgemein geeignete halogenierte Wabbe sind diejenigen, die 15 bis 60, z. B. 16 bis 50 Kohlenstoffatome und 5 bis 25 Masse-%, vorzugsweise 10 bis 18 Masse-% Halogen, vorzugsweise Chlor, enthalten.

Alternativ können als Schmieröl-Fließ-Depressor die allgemein bekannten öllöslichen Ester und/oder höheren Olefin-

polymere dienen, und ist das der Fall, wird er im allgemeinen ein im Bereich von etwa 1000 bis 200 000, z. B. 1000 bis 100 000, vorzugsweise 1000 bis 50 000 liegendes Zahlenmittel der Molekülmasse haben, wie beispielsweise durch Dampfdruck-Osmometrie, z. B. mit Hilfe eines Mechrolab-Dampfdruck-Osmometers, oder der Gelpermeations-Chromatographie gemessen wurde. Diese zweiten Polymere umfassen Copolymere mit anderen ungesättigten Monomeren, z. B. andere Olefine als Äthylen. Typische Polymere werden in der veröffentlichten GB-Patentanmeldung 2 023 645 A beschrieben.

Die relativen Anteile des Polyoxyalkylenester, -äthers oder -ester/-äthers, des Schmieröl-Fließ-Depressors und aller anderen etwa verwendeten Additive werden unter anderem von der Beschaffenheit des Brennstoffes abhängen. Bevorzugt werden jedoch die Verwendung von 0 bis 50 Masse-%, vorzugsweise 5 bis 30 Masse-% Schmieröl-Fließ-Depressor in bezug auf die Gesamtmenge des in dem Destillatbrennstoff vorhandenen Additivs. Der Brennstoff kann auch 0 bis 90 Masse-% anderer Additive des hier beschriebenen Typs enthalten.

Die erfindungsgemäßen Additiv-Systeme können zweckmäßigerweise als Konzentrate des Esters, Äthers, Ester/Äthers oder der Gemische des Polyoxyalkylenglycols in Öl für den Zusatz zu der Destillatbrennstoffmasse geliefert werden. Diese Konzentrate können nach Bedarf auch andere Additive enthalten. Diese Konzentrate enthalten vorzugsweise 3 bis 75 Masse-%, vorzugsweise 3 bis 60 Masse-% und am besten 10 bis 50 Masse-%, der Additive, vorzugsweise in Lösung in Öl. Solche Konzentrate fallen auch in den Geltungsbereich der Erfindung.

Kurz gesagt umfaßt die Erfindung Destillatheizöle, die im Bereich von etwa 120 °C bis 500 °C siedend, einschließlich engsiedender Destillate, die im Bereich von 200 °C $\pm$ 50 °C bis 340 °C $\pm$ 20 °C siedend, deren Tieftemperatur-Eigenschaften durch 0,0001 bis 0,5 Masse-%, z. B. 0,001 bis 0,5 Masse-% eines Fließverbesserers verbessert wurden, der 10 bis 100 Masse-% eines Polyoxyalkylenmaterials aufweist, bei dem es sich um einen Ester, Äther, Äther/Ester oder Gemische davon mit mindestens zwei linearen gesättigten C₁₀ bis C₃₀-Alkylgruppen und ein Polyoxyalkylenglycol mit einer relativen Molekülmasse von 100 bis 5000, z. B. 200 bis 5000, wobei die Alkylgruppe in dem Polyoxyalkylen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, 0 bis 90 Masse-%, z. B. 50 bis 90 Masse-% eines anderen ungesättigten Monomeren als Äthylen, z. B. Vinylacetatcopolymer, 0 bis 90 Masse-%, z. B. 50 bis 90 Masse-% einer öllöslichen polaren C₃₀-C₃₀₀-Stickstoffverbindung, bei der es sich um ein Amin- und/oder Amidsalz und/oder Ester/Amid einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carbonsäuregruppen oder ein Anhydrid davon handelt, 0 bis 50 Masse-%, z. B. 5 bis 30 Masse-% eines Schmieröl-Fließ-Depressors handelt.

Der Fließverbesserer kann einzig das Polyoxyalkylenmaterial sein oder eine beliebige Kombination des Polyoxyalkylenmaterials mit einer oder mehreren der oben beschriebenen Komponenten. Es können auch noch andere Additive enthalten sein.

Die Erfindung wird weiterhin durch die folgenden Beispiele erläutert, die deren Geltungsbereich nicht einschränken sollen.

In den Beispielen hatten die für die Versuche verwendeten Brennstoffe die in Tabelle 1 angeführten Eigenschaften.

Tabelle 1

Brennstoff	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Trübungspunkt, °C	-9	-9	-4	-2	1	-4	0	-	-
Wachsbildungspunkt WAP (°C)	-10	-10	-7	-5	-2,5	-5,5	-4	-0,5	1,5
CFPP (°C) -- (unbehandelt)	-12	-12	-6	-5	-3	-5	-4	-	-
Masse-% Aromaten (FIA) ⁺	18	31	40	28	30	31	23	38	29
Wachsgehalt (Masse-%)	2,2	1,5	2,2	4,0	0,9	1,0	1,6	0,9	0,9
5 °C unter WAP									
<u>ASTM D86 Destillation</u>									
Anfangssiedepunkt, °C	220	180	221	202	182	180	156	161	167
Endsiedepunkt, °C	341	332	348	343	385	368	355	381	387

⁺ Fluoreszenz-Indikator-Analyse

Die Brennstoffe sind typisch für europäische Heiz- und Dieselmotoren. Die Brennstoffe A, B, C und D sind Beispiele für engsiedende Destillate (NBDe), während E, F, H und I Beispiele für breiter siedende Destillate (BRDe) sind, und G liegt auf der Grenzlinie zwischen eng- und breitsiedenden Brennstoffen.

Nach einem Verfahren wurde die Reaktion des Öls auf die Additive nach dem Kalt-Filter-Verstopfungspunkt-Test (CFPPT) gemessen, der nach dem ausführlich im "Journal of the Institute of Petroleum", Band 52, Nummer 510, Juni 1966, S. 173 bis 185 beschriebenen Verfahren durchgeführt wurde. Dieser Test ist so ausgelegt, daß er mit dem Kaltfließen eines Mitteldestillats in automatischen Dieselmotoren übereinstimmt.

Kurz gesagt wird eine 40-ml-Probe des zu prüfenden Öls in einem Bad, das auf etwa -34°C gehalten wird, gekühlt, um eine lineare Abkühlung von etwa $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zu erzielen. Das gekühlte Öl wird periodisch (bei jeder Temperatursenkung von 1°C , ausgehend von mindestens 2°C über dem Trübungspunkt) auf seine Fähigkeit hin, durch ein feines Sieb in einer bestimmten Zeit zu fließen, getestet, wobei ein Prüfgerät in Form einer Pipette verwendet wird, an deren unterem Ende ein umgekehrter Trichter angebracht ist, der sich unter der Grenzfläche des zu prüfenden Öls befindet. Über die Öffnung des Trichters ist ein 350-Maschensieb gespannt, das eine Fläche mit einem Durchmesser von 12 mm ergibt. Die periodischen Tests werden dadurch in Gang gesetzt, daß an das obere Ende der Pipette ein Vakuum angelegt wird, wodurch das Öl durch das Sieb nach oben in die Pipette bis zu einer Marke, die 20 ml Öl anzeigt, gesaugt wird. Nach jedem erfolgreichen Durchgang wird das Öl sofort in das CFPPT-Röhrchen zurückgege-

ben. Der Test wird für jedes Grad Temperatursenkung wiederholt, bis das Öl die Pipette nicht mehr innerhalb von 60 Sekunden füllen kann. Diese Temperatur wird als die CFPP-Temperatur notiert. Die Differenz zwischen der CFPP eines von Additiv freien Brennstoffes und der des gleichen Brennstoffes mit Additiv wird als die CFPP-Senkung durch das Additiv notiert. Ein wirksameres Fließverbesserer-Additiv ergibt die größere CFPP-Senkung bei der gleichen Konzentration des Additivs.

Eine andere Bestimmung der Wirksamkeit des Fließverbesserers wird unter den Bedingungen des Fließverbesserer-Destillat-Betriebsfähigkeits-Tests (DOT-Test) durchgeführt, bei dem es sich um einen Langsam-Kühl-Test handelt, der dem Pumpen eines gelagerten Heizöls entsprechen soll. Die Kaltfließ Eigenschaften der beschriebenen, die Additive enthaltenden Brennstoffe wurden wie folgt durch den DOT-Test bestimmt. 300 ml Brennstoff werden linear um 1°C/h auf die Prüftemperatur gekühlt, und die Temperatur wird dann konstant gehalten. Nach 2 Stunden bei der Prüftemperatur werden etwa 20 ml der Oberflächenschicht durch Absaugen entfernt, um zu verhindern, daß der Test durch die anormal großen Wachskristalle beeinträchtigt wird, die sich möglicherweise an der Öl/Luft-Grenzfläche während des Kühlens bilden können. In dem Kolben abgesetztes Wachs wird durch leichtes Rühren verteilt, dann wird ein CFPP-Filtergerät eingeführt. Der Hahn wird geöffnet, um ein Vakuum von 500 mm Quecksilber anzulegen, und geschlossen, wenn 200 ml Brennstoff durch das Filter in das graduierte Auffanggefäß geflossen sind. Ein BESTANDEN wird notiert, wenn die 200 ml innerhalb von 10 Sekunden durch eine bestimmte Maschengröße gelaufen sind, oder ein VERSAGEN, wenn die Fließgeschwindigkeit so gering ist, daß ein Verstopfen des Filters angezeigt wird.

CFPPT-Filtergeräte mit Filtersieben mit Maschenzahlen von 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 und 350 werden zur Bestimmung der feinsten Maschen (höchste Maschenzahl), durch die der Brennstoff hindurchgeht, benutzt. Je höher die Maschenzahl, durch die wachshaltiger Brennstoff hindurchlaufen wird, um so kleiner sind die Wachskristalle, und um so größer ist die Wirksamkeit des Fließverbesserer-Additivs. Es ist zu beachten, daß keine zwei Brennstoffe genau die gleichen Ergebnisse bei dem gleichen Behandlungsstand für das gleiche Fließverbesserer-Additiv aufweisen, und daher werden die tatsächlichen Behandlungsgrade bei den einzelnen Brennstoffen etwas unterschiedlich sein.

In den Beispielen war der verwendete Destillat-Fließverbesserer A1 ein Konzentrat in einem aromatischen Verdünnungsmittel von etwa 50 Masse-% eines Gemischs von zwei Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren mit unterschiedlichen Öllöslichkeiten, so daß eines hauptsächlich als Wachswachstumshemmer und das andere als Keimbildner in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der GB-PS 1 374 051 und der entsprechenden US-PS 3 961 916 wirkte. Genauer gesagt, sind die beiden Polymere in einem Verhältnis von etwa 75 Masse-% Wachstumshemmer für Wachs und etwa 25 Masse-% Keimbildner beteiligt. Der Wachswachstumshemmer besteht aus Äthylen und etwa 38 Masse-% Vinylacetat und hat ein Zahlenmittel der Molekülmasse von etwa 1800 (VPO). In der angeführten GB-PS 1 374 051 (Spalte 8, Zeilen 25 bis 35) wird er als Copolymer B von Beispiel 1 identifiziert. Der Keimbildner besteht aus Äthylen und etwa 16 Masse-% Vinylacetat und hat ein Zahlenmittel der Molekülmasse von etwa 3000 (VPO). Er wird in der angeführten GB-PS 1 374 051 (siehe Tabelle 1, Spalten 7 bis 8) und der entsprechenden US-PS 3 961 916 (Spalte 8, Zeile 45), als Copolymer B identifiziert. Der Destillat-Fließverbesserer A2 war

die Wachswachstumshemmerkomponente von A1, die als solche verwendet wurde.

Polyäthylenglycol (PEG)-Ester und Polypropylenglycol (PPG)-Ester wurden durch Vermischen eines Molanteils Glycol mit einem oder zwei Molanteilen der Carbonsäuren für die "Mono"- bzw. "Di"ester hergestellt. Paratoluolsulfonsäure wurde in einer Menge von 0,5 Masse-% in bezug auf die Reaktionsmittelmasse als Katalysator zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren und einem langsamen Stickstoffstrom zum Abdestillieren des Reaktionswassers auf 150 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion, was durch das Infrarotspektrum bestätigt wurde, wurde das noch flüssige Produkt ausgegossen und zum Kühlen beiseite gestellt, wodurch ein wachsartiger Feststoff entstand. Die Produkte wurden mit Hilfe von Elementaranalyse, Gelpermeationschromatographie, Verseifung und spektroskopischen Techniken identifiziert.

Die PEG und PPG werden gewöhnlich in Verbindung mit ihren relativen Molekülmassen angegeben, z. B. ist PEG 600 ein Zahlenmittel der Molekülmasse von Polyäthylenglycol von 600. Diese Nomenklatur wurde hier auf die Ester ausgedehnt, so ist PEG-600-Dibehenat das Esterprodukt aus der Reaktion von zwei Molanteilen Behensäure mit einem Mol PEG 600. Gemische von PEG unterschiedlicher relativer Molekülmassen können ebenfalls verwendet werden, z. B. gemischtes PEG (200/400/600) Distearat ist der Distearatester eines 1 : 1 : 1-Masse-gemischs von PEG 200, 400 und 600. Es können auch Gemische von Carbonsäuren eingesetzt werden, z. B. PEG-Di(stearat/Behenat) ist das Produkt aus einem Mol PEG mit einem Mol von je Stearin- und Behensäure. Bei beiden Arten von Gemischen können 2, 3 oder mehr verschiedene PEG, PPG, PE/PPG-Copolymere und Carbonsäuren verwendet werden.

Als Beispiele für polare monomere, stickstoffhaltige Wachstumsinhibitoren wurden die folgenden, unten als "B1", "B2", "B3" und "B4" bezeichneten Verbindungen verwendet:

B1: Das Reaktionsprodukt von einem Mol Phthalsäureanhydrid mit zwei Mol dihydriertem Talgamin, zur Bildung eines Halb-Amin/Halb-Amid-Salzes.

B2: Das Phthaldiamid, hergestellt durch Entfernung von einem Mol Wasser je Mol B1.

B3: Das dihydrierte Talgaminsalz von Monooctadecylphthalat.

B4: Das Diamidprodukt von der Reaktion und Dehydrierung von zwei Mol dihydriertem Talgamin mit einem Mol Maleinsäureanhydrid.

Obwohl viele der Additive als Öllösungen zur Verfügung stehen, bezieht sich der wirksame Bestandteil (Wirkstoff) (a.i.), wie er in den Beispielen verwendet wird, auf die tatsächliche Menge des Additivs.

Beispiel 1

Mit Hilfe des CFPP-Tests wurde das Verhalten von normalerweise schwer zu behandelnden engsiedenden Destillatbrennstoffen, die erfindungsgemäße, Polyoxyalkylenester enthalten, mit dem der gleichen Brennstoffe verglichen, die Äthylenvinylacetat (EVA)-Copolymer-Additive enthielten, wobei folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Fließverbesserer	ppm Wirkstoff	CFPP-Senkung ⁺ Brennstoff Tabelle 1			
		A	B	C	D
A1	100	-1	0	-	0
A1	500	-1	-1	-	0
A2	100	-1	0	0	-1
A2	500	-1	2	1	0
PEG 600 Dibehenat	100	3	3	4	4
Mischung von PEG (200/400/600)					
Di-(Stearat/Behenat)	100	4	4	5	2
Tween 65	500	1	1	-	0

⁺ Ein negativer Wert bedeutet eine Erhöhung von CFPP.

Tween 65 ist ein polyäthoxyliertes Sorbitantristearat (nicht-linear). Diese Ergebnisse zeigen, daß in diesen Brennstoffen eine erhebliche Senkung von CFPP durch nur 100 ppm PEG-Ester erzeugt werden kann, während 500 ppm EVA unwirksam sind.

Beispiel 2

Das Verhalten der in Beispiel 1 verwendeten Brennstoffe, die verschiedene erfindungsgemäße Polyglycolester enthielten, wurde bei dem DOT-Test bei 5 bis 7 °C unter dem Brennstoff-WAP (nach den Angaben in Tabelle 1) mit verschiedenen im Handel erhältlichen Fließverbesserern verglichen und brachte folgende Ergebnisse:

Teile Fließverbesserer je Million im Brennstoff	A		Brennstoff B		C		D
	100	500	100	500	100	500	500
<u>Fließverbesserer</u>							
keiner	30		Block 20		Block 20		Block 20
A2	30	60	20	40	-	40	40
"Keroflux" H	30	60	B20	40	-	-	-
A1	20	60	40	20	-	-	60
"Keroflux" M	B20	30	B20	40	-	-	-
"Tween 65"	60	120	40	30	100	-	-
Polyäthylenglycol (600) Dibehenat	80	120	40	80	-	120	100
Mischung von PEG (200/400/600) Di-(stearat/Behenat)	150	200	60	200	100	150	100

"Keroflux" H ist ein Äthylen-Vinylacetat-Copolymer

"Keroflux" M ist ein Äthylen-2-äthylhexylacrylat-Copolymer

"Tween 65" ist ein polyoxyliertes Sorbitantristearat (nichtlinear).

Diese Ergebnisse zeigen, welche Vorteile die PEG-Ester als Fließverbesserer im Vergleich mit verschiedenen herkömmlichen Copolymer-Fließverbesserern in diesen Brennstoffen bringen. Auch die Überlegenheit der PEG-Ester gegenüber dem nicht-linearen äthoxylierten Ester, "Tween 65", wird deutlich gemacht. "Block 20" oder "B20" heißt, daß der Brennstoff nicht durch ein 20-Maschen-Sieb gehen wird.

Beispiel 3

Der DOT-Test wurde zur Bestimmung des Verhaltens von Brennstoff A von Tabelle 1 bei -15°C , der 100 Teile je Million verschiedener Polyoxyäthylen-Dibehenat-Additive enthielt,

in denen das Polyoxyäthylensegment ein anderes Zahlenmittel der Molekülmasse aufweise, durchgeführt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

<u>Polyäthylenglycol</u> <u>Mol.-Masse</u>	<u>Feinste passierte Maschen</u> <u>Maschenzahl</u>
Kein Additiv	20
100	40
144	40
200	150
400	100
600	80
1000	30
1500	40
4000	40

Daraus zeigt sich der Vorteil derjenigen Ester von PEG mit relativen Molekülmassen von 200 bis 600, die bevorzugt werden.

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, nur wurden als Polyglycolester 100 ppm des Diesters eines Polyäthylenglycols mit einer relativen Molekülmasse von 600 der mit 2 Mol Carbonsäuren verschiedener Kettenlänge verestert worden war, verwendet.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

<u>Polyäthylenglycol-Ester</u> <u>(Kohlenstoffzahl)</u>	<u>Feinste passierte Maschen</u> <u>Maschenzahl</u>
Laurat (C ₁₂)	20
Myristat (C ₁₄)	30
Palmitat (C ₁₆)	40
Stearat (C ₁₈)	40
Behenat (C ₂₂)	80
Stearat/Behenat	100
Mischung von PEG 200/400/600	
Stearat/Behenat	150

Das gemischte Stearat-Behenat wird durch Umsetzen des Polyäthylenglycols mit 2 Mol eines äquimolaren Gemischs von Stearin- und Behensäure gewonnen.

Dieses Beispiel zeigt den Vorteil von PEG-Estern der Carbonsäuren mit der höheren relativen Molekülmasse und außerdem, daß Ester von einfachen oder gemischten PEG mit Gemischen von Carbonsäuren vorteilhaft sein können.

Beispiel 5

Der DOT-Test wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit der PEG-Ester als Fließverbesserer mit der der PPG-Ester und auch mit Mischungen von PPG- und PEG-Estern in Brennstoff A von Tabelle 1 (bei -15 °C) zu vergleichen.

<u>Ester</u> <u>(relative Molekülmasse)</u>	<u>ppm Ester</u> <u>Wirkstoff</u>	<u>feinste passierte</u> <u>Maschen/Maschenzahl</u>
(a) Gemisch von PEG (200/400/600)	100	150
Di-(Stearat/Behenat)	500	200
(b) PPG (400)	100	20
Di-(Stearat/Behenat)	500	200

(Fortsetzung)

(c) PPG (1.025)	100	30
Di-(Stearat/Behenat)	500	150
(d) PPG (2.025)	100	20
Di-(Stearat/Behenat)	500	60

<u>Estergemisch</u> <u>Masseverhältnis</u>	<u>ppm Wirkstoff</u>	<u>Feinste passierte</u> <u>Maschenzahl</u>
(a)/(b) = 1/4	500	250
(a)/(c) = 1/4	500	150
(a)/(d) = 1/4	500	150

Diese Ergebnisse zeigen, daß die PPG-Distearat/Behenate ebenfalls sehr wirksame Fließverbesserer bei höheren Konzentrationen sind, daß sie aber nicht so wirksam sind wie die PEG-Ester bei geringeren Konzentrationen. Die Wirksamkeit der PPG-Ester zeigt auch eine Abhängigkeit von der relativen PPG-Molekülmasse. Gemische von PPG- und PEG-Estern können auch erfolgreich verwendet werden.

Beispiel 6

Die CFPP-Senkung von Brennstoff D in Tabelle 1, der PEG-Ester verschiedener relativer PEG-Molekülmassen enthielt und mit verschiedenen Carbonsäuren verester war, wurde wie folgt gemessen:

<u>PEG</u>	<u>ppm Wirkstoff in</u> <u>Brennstoff D</u>	<u>CFPP-Senkung</u>
PEG 600 Dilaurat	100	0
PEG 600 Dimyristat	100	0
PEG 600 Dipalmitat	100	0
PEG 600 Distearat	100	0
PEG 600 Dibehenat	100	0

(Fortsetzung)

PEG 200 Dibehenat	100	0
PEG 400 Dibehenat	100	4
PEG 600 Dibehenat	100	5
PEG 1000 Dibehenat	100	0
PEG 1500 Dibehenat	100	0
Mischung von PEG (200/400/600) Dibehenat	100	5
Mischung von PEG (600/1000) Dibehenat	100	5

Diese Ergebnisse zeigen, daß PEG 400 und PEG 600 Dibehenate für die CFPP-Senkung in diesem Brennstoff optimale relative PEG-Molekülmassen und optimale Carbonsäure aufweisen. Zum Vergleich dazu betrug die CFPP-Senkung bei Brennstoff D, der 100 ppm Additiv A1 enthielt, -1.

Beispiel 7

Die Wirksamkeit von Verschnitten von PEG-Estern mit anderen Additiven in NBDn wurde mit Hilfe des DOT-Tests in Brennstoff B von Tabelle 1 bei -15 °C bestimmt. "4/1" bedeutet ein Masseverhältnis.

Additiv	ppm Wirkstoff	feinste passierte Maschenzahl
PEG 400 Dibehenat	100	40
B1	500	60
B1/PEG 400 Dibehenat (4/1)	500	200
B1/Tween 65 (4/1)	500	40
A2	500	40
A2/Mischung von PEG Di-(Stearat/Behenat) (4/1)	500	60

Diese Ergebnisse zeigen den Vorteil, den eine Kombination von PEG-Ester mit dem polaren Monomeren B1 gegenüber entweder alleiniger Verwendung oder gegenüber der B1/Tween 65-Kombination bringt. Die Wirksamkeit des EVA-Copolymeren A2 wird durch die Anwesenheit von PEG-Ester gleichfalls verbessert.

Beispiel 8

Die Wirksamkeit von PEG-Estern in Kombination mit Äthylen/Vinylacetat-Copolymer-Wachstumsinhibitor als CEPP-Depressor in breitsiedendem Brennstoff E von Tabelle 1 wurde wie folgt ermittelt:

<u>EVA (2)</u> <u>ppm Polymer</u>	<u>PEG Ester</u> <u>Art</u>	<u>ppm Wirkstoff</u>	<u>CEPP-Senkung</u> <u>(°C)</u>
100	-	0	0
200	-	0	0
80	PEG Dibehenat	20	12
100	"	40	15
0	"	100	0
0	"	200	2
80	Mischung von PEG	20	13
160	"	40	18
0	"	200	2
150	C ₂₈ -C ₃₀ gemischter PEG-Ester +	50	16

* Hergestellt durch Veresterung von 1 Mol des gemischten PEG (200/400/600) mit 2 Mol der gesättigten, aus der Reaktion von C₂₆-C₂₈-Alpha-Olefinen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Di-t-butylperoxid als Katalysator stammenden Carbonsäure.

Diese Ergebnisse zeigen, wie stark derartige Kombinationen gegenüber den einzeln verwendeten Komponenten sind.

Beispiel 9

Die Wirksamkeit von PEG-Estern in Kombination mit polaren Monomerverbindungen als CFPP-Depressoren in Brennstoff F von Tabelle 1 wurde wie folgt ermittelt:

Additiv	ppm Wirkstoff	PEG Ester	ppm Wirkstoff	CFPP Senkung
A2 (zum Vergleich)	75	-	0	0
A2	75	PEG 600 Dibehenat	25	10
A2	75	PEG 600 Distearat	25	0
B1	75	-	0	0
B1	75	PEG 600 Dibehenat	25	6
B2	75	-	0	4
B2	75	PEG 600 Dibehenat	25	7
B3	75	-	0	2
B3	75	PEG 600 Dibehenat	25	12

Diese Ergebnisse zeigen die Überlegenheit des PEG-Dibehenats gegenüber dem Distearat, wenn es in Kombination mit A2 verwendet wird, und den Vorteil aus der Verwendung einer Komponente wie PEG 600 Dibehenat bei diesem Anwendungsfall. Auch diese polaren Monomerverbindungen können wirksame CFPP-Depressoren sein, wenn sie in Verbindung mit dem PEG-600-Ester eingesetzt werden.

Beispiel 10

In diesem Beispiel wird die Wirksamkeit von PEG-Ester/A2-Kombinationen mit Hilfe des DOT-Tests bei -12 °C untersucht.

Wachstumsinhibitor		PEG-Ester	ppm Wirkstoff	feinste passierte Maschenzahl
ppm Wirkstoff				
<u>Brennstoff E von Tabelle 1</u>				
A2	200	-	0	150
A2	170	PEG 600 Dibehenat	30	250
A2	170	Mischung von PEG (400/600/1000) Di-(Stearat/Behenat)	30	250
<u>Brennstoff G von Tabelle 1</u>				
A2	500	M -	0	40
A2	400	Mischung von PEG (200/400/600) Di-(Stearat/Behenat)	100	150
B1	400	"	100	200

Diese Ergebnisse zeigen die stärkere Wirksamkeit von Kombinationen von PEG-Estern mit EVA-Copolymer oder polaren monomeren Wachskristall-Wachstumsinhibitoren im Vergleich mit einer äquivalenten Konzentration des Wachstumsinhibitors alleine.

Beispiel 11

In diesem Beispiel stammen die Ergebnisse von drei 25-m³-Tanks von Brennstoff D von Tabelle 1, die nebeneinander getestet wurden. Im Laufe einer Lagerungsdauer von 3 Wochen

unter natürlichen Kältebedingungen (einschließlich natürlicher Temperaturschwankungen) wurde der Brennstoff bei $-13,5^{\circ}\text{C}$ wie bei einer Brennstoffabgabesituation aus den Tanks herausgepumpt, und das feinste Filtersieb, durch das der Brennstoff lief, wurde notiert.

Additiv (bei 0,1 % Wirkstoff)	Feinste passierte Maschen
(a) A1	40
(b) Mischung von PEG (200/400/600) Di-(Stearat/Behenat)	60
(c) A2/gemischter PEG-Ester als (b) (Verhältnis 3 : 1)	80

Die normalerweise bei solchen Brennstoffverteilungseinrichtungen verwendeten Filtersiebe haben eine Maschenzahl von 60, daher kann man feststellen, daß der EVA-Copolymer A1 enthaltende Brennstoff unbefriedigendes Verhalten durch Verstopfen eines Filters der Maschenzahl 60 zeigte, der den PEG-Ester alleine und der eine EVA-Copolymer/PEG-Ester-Kombination enthaltende Brennstoff dagegen einwandfreies Fließen beim Pumpen aufwies.

Beispiel 12

Drei Fässer mit Brennstoff A von Tabelle 1 wurden mit $0,5^{\circ}\text{C/h}$ auf -13°C abgekühlt, und nach einer Kälteeinwirkungsperiode wurde eine 300-ml-Probe des Brennstoffes wie bei dem DOT auf ihr Kaltfließverhalten hin geprüft. Die Fässer wurden danach langsam auf über den WAP des Brennstoffes erwärmt und anschließend wieder mit $0,5^{\circ}\text{C/h}$ auf -13°C abgekühlt. Der Brennstoff wurde dann aus den Fässern durch eine Gruppe von Filtersieben herausgepumpt, um das feinste zu ermitteln, durch das der wachsartige Brennstoff hindurchlaufen konnte.

Additiv	ppm Wirkstoff	feinste passierte Maschen (Maschenzahl)	
		erste Kühlung	zweite Kühlung
A1	500	60	40
Mischung von PEG (200/400/600)	100	80	80
Di(Stearat/Behenat)	500	120	120
Mischung von PEG- Ester (siehe oben)/ PPG (1025) Dibehenate	100/400	120	100

Wieder wurde die Überlegenheit der PEG-Ester und des PEG-Ester/PPG-Ester-Verschnittes über das Äthylen/Vinylacetat-Copolymer A1 bestätigt.

Beispiel 13

Der DOT-Test wurde bei einer Prüftemperatur von -10°C angewandt, um die linearen gesättigten Ester mit linearen ungesättigten Estern, z. B. einem Oleinsäureester, zu vergleichen.

Brennstoff von Tabelle 1	Additiv	ppm	feinste passierte Maschen
D	PEG (600) Dibehenat	500	100
D	PEG (600) Dioleat	500	Block 20
D	keine	0	Block 20

Beispiel 14

Der DOT-Test wurde für eine Gruppe von drei breitsiedenden Destillatbrennstoffen wiederholt und zeigt die Wirksamkeit von linearen PEG-Estern, selbst wenn sie bei solchen Brennstoffen alleine verwendet werden.

Vergleichswerte werden mit dem "A2"-Äthylen-Vinylacetat-Copolymer sowie mit einem Dioleatester vorgelegt, um die kritische Situation bei einem linearen gesättigten Alkylester zu zeigen.

Brennstoff von Tabelle 1	Additiv	ppm	feinste passierte Maschen
E	A2	200	200
E	PEG (600) Dibehenat	200	200
E	PEG (600) Dioleat	200	40
E	keine	-	30
H	A2	300	100
H	PEG (600) Dibehenat	300	100
H	PEG (600) Dioleat	300	40
H	keine	-	40
I	A2	250	120
I	PEG (600) Dibehenat	250	200
I	PEG (600) Dioleat	250	80
I	keine	-	80

Beispiel 15

Ein Brennstoff mit verhältnismäßig hohem Siedepunkt mit folgenden Kennwerten:

Trübungspunkt (°C)	+4
Wachsbildungspunkt (°C)	-0,7
CEFP (°C) - unbehandelt	-5

ASTM D86 Destillation

Anfangssiedepunkt, °C	185
Endsiedepunkt, °C	386

wurde mit unterschiedlichen Mengen eines Additivgemischs aus einem Verschnitt von 1 Masseteil PEG (600) Dibehenat und 4 Masseteilen Additiv A2 mit folgenden Ergebnissen behandelt:

<u>Additiv-Behandlungsmenge (ppm)</u>	<u>CFPP, °C</u>
150	-14
200	-14
250	-14
300	-14
350	-16
450	-16
500	-16
550	- 7
650	- 7

In diesem Beispiel sind die CFPP-Werte die tatsächliche Temperatur, bei der der Brennstoff den CFPP-Test nicht bestanden hat.

10 Masse-%, auf die Gesamtmasse Additiv bezogen, eines Wachsenaphthalins, hergestellt durch Freidel-Crafts-Kondensation von etwa 100 Masseteilen n-Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von etwa 125 bis 129 °F, chloriert auf etwa 14,5 Masse-% Chlor, bezogen auf die Masse von chloriertem Wachs, und etwa 12 Masseteile Naphthalin (bekannt als C) wurden zugegeben, und das CFPP-Verhalten der Brennstoffe, die das oben verwendete Gemisch enthielten, war wie folgt:

<u>Behandlungsmenge</u>	<u>CFPP, °C</u>
550 ppm Verschnitt + 55 ppm C	-19
650 ppm Verschnitt + 65 ppm C	-20

Diese Werte zeigen beispielsweise die weitere Verbesserung, die bei diesem Brennstoff durch die Zugabe von C erzielt wurde.

Beispiel 16

Der DOT-Test wurde für Brennstoff A bei einer Temperatur von -15 °C benutzt, um PEG 600 Distearat und PEG 600 Diisostearat bei einer Behandlungsmenge von 200 Teilen Additiv je Million zu vergleichen. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

<u>Additiv</u>	<u>ppm Wirkstoff</u>	<u>feinste passierte Maschen</u>
PEG 600 Distearat	200	40 Maschen
PEG 600 Diisostearat	200	verstopft 20

woraus der Vorteil der linearen Alkylgruppe hervorgeht.

Beispiel 17

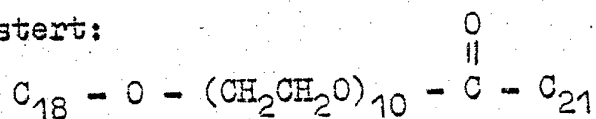
Polyteramethylenglycole, "Teracole" mit der allgemeinen Formel $\text{HO} - \text{[}(\text{CH}_2)_2 - \text{O}]_n - \text{H}$ wurden mit relativen Molekülmassen von 650, 1000 und 2000 hergestellt und mit zwei Mol Behensäure verestert. Diese Stoffe wurden dann für Brennstoff A bei dem DOT-Test bei einer Temperatur von -15 °C mit folgenden Ergebnissen geprüft:

Additiv	ppm Wirkstoff	feinste passierte Maschen
Teracol (650) Dibehenat	200	Block 20
Teracol (1000) Dibehenat	200	30
Teracol (2000) Dibehenat	200	40

Daraus geht hervor, daß Teracol-Derivate wirksam sind, sich aber im Vergleich mit Beispiel 3 als weniger wirksam zeigen als die vergleichbaren PEG- und PPG-Ester.

Beispiel 18

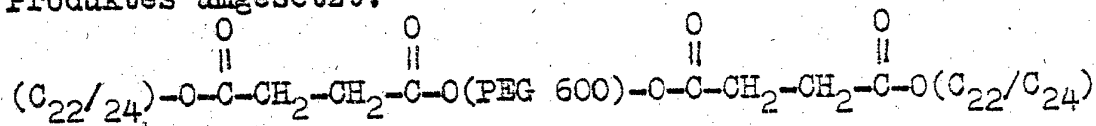
Ein linearer C_{18} -Alkohol wurde äthoxyliert und das resultierende Produkt mit einem Mol Behensäure zu einem Esteräther folgender Formel verestert:



Dieses Additiv führte bei Brennstoff A zu einem Passieren von Maschenweite 80 bei dem DOT-Test bei $-15^{\circ}C$ und einer Konzentration von 200 ppm.

Beispiel 19

PEG 600 wurde mit 2 Mol Succinsäure umgesetzt und dieses Produkt danach mit 2 Mol eines gemischten geradkettigen gesättigten C_{22}/C_{24} -Alkohols zur Gewinnung des folgenden Produktes umgesetzt:



Dieses wurde in Brennstoff J, der einen Trübungspunkt von $+4^{\circ}C$, einen Wachsbildungspunkt von $0^{\circ}C$, ein CFPP-Verhalten von $-1^{\circ}C$, einen Anfangssiedepunkt von $195^{\circ}C$ und einen Endsiedepunkt von $375^{\circ}C$ hatte, getestet. Das Produkt wurde

mit Hilfe des DOT-Test bei -6°C geprüft, und der Brennstoff ohne Additiv passierte ein 40-Maschen-Sieb, der mit 200 ppm Additiv dagegen ein 80-Maschen-Sieb.

Die Zugabe von 200 ppm dieses Additivs zu Brennstoff A führte beim DOT-Test bei -15°C zu einem Passieren von Maschenweite 100.

Beispiel 20

Die Wirkung von PEG (600) Dibehenat wurde mit der von PEG-(600)-Dierucat in Brennstoff K, der einen Trübungspunkt von -2°C , einen Wachsbildungspunkt von -6°C , einen Anfangssiedepunkt von 200°C und einen Endsiedepunkt von 354°C hatte, verglichen. Der unbehandelte Brennstoff hatte einen CFPP von -7°C , der durch die Zugabe von PEG-(600)-Dierucat nicht verändert wurde, aber durch PEG-(600)-Dibehenat um 4°C gesenkt wurde, woraus ersichtlich ist, wie wichtig die Sättigung der Alkylgruppe ist.

Beispiel 21

Gemische von 4 Teilen Destillatfließverbesserer A2 und einem Teil verschiedener PEG-Dibehenate wurden mit Hilfe des CFPP-Tests in Brennstoff E mit folgenden Ergebnissen getestet:

Additiv	CFPP 100 ppm Additiv	Senkung 200 ppm Additiv
A ₂ alleine	1	2
EVA PEG-Ester 4 : 1		
A ₂ PEG (200) Dibehenat	1	2
A ₂ PEG (400) Dibehenat	1	2
A ₂ PEG (600) Dibehenat	13	16

A ₂ PEG (1000) Dibehenat	14	17
A ₂ PEG (1500) Dibehenat	14	17
A ₂ PEG (4000) Dibehenat	3	3
A ₂ PEG (600/1000/1500) Dibehenat	14	18
PEG (600) Dibehenat alleine	6	
*P (EO/PO) 8000 Dibehenat	0	0

* Ein Poly(Äthylenoxid/Propylenoxid) mit einer relativen Molekülmasse von 8000, kondensiert mit zwei Mol Behensäure.

Beispiel 22

Beispiel 21 wurde unter Einsatz von Teracol-Derivaten anstelle von PEG-Dibehenaten mit folgenden Ergebnissen wiederholt:

Additiv	CFPP-Senkung 100 ppm Additiv
Teracol 650 Dibehenat 4 : 1	3
* A ₂ Teracol (650) Dibehenat	0
Teracol (1000) Dibehenat	0
* A ₂ Teracol (1000) Dibehenat	3
Teracol 2000 Dibehenat	3
* A ₂ Teracol (2000) Dibehenat	0

* Ein Verhältnis von EVA/Teracoldibehenat von 4 : 1.

Es zeigt, daß die Teracol-Derivate viel weniger wirksam sind als die PEG-Derivate.

Beispiel 23

Mit Hilfe des DOT-Tests wurden verschiedene Additive bei -10 °C in Brennstoff F getestet, der einen Trübungspunkt von -4 °C, einen Wachsbildungspunkt von -6 °C, einen unbehandelten CFPP von -6 °C, einen Anfangssiedepunkt von

216 °C und einen Endsiedepunkt von 353 °C hatte. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Additiv	ppm Wirkstoff	DOT-Test feinste passierte Maschen
kein	-	Block 20
PEG (600) Dibehenat	100	150
PEG (600) Monobehenat	100	40
Teracol (650) Dibehenat	100	30
Teracol (1000) Dibehenat	100	20
Teracol (2000) Dibehenat	100	20
Poly(E.O./P.O.-8000 rela- tive Molekülmasse)	100	20
Dibehenat	500	20

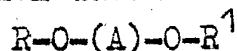
Beispiel 24

Die CFPP-Senkung von Brennstoff D mit verschiedenen Additiv-
zusätzen wurde wie folgt ermittelt:

Additiv	ppm Wirkstoff	CFPP Senkung (°C)
PEG 200/400/600 Dibehenat	250	4
$C_{21}H_{43} \text{ C}-(OH_2CH_2)_8OH$	250	-1
0	500	-1
$C_{18}H_{37}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-H$	250	-2
	500	-5
$C_{18}H_{37}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-C-C_{21}H_{43}$	250	1
0	500	3

Erfindungsanspruch

1. Additiv-Konzentrat als Zusatz für Destillatbrennstoff, gekennzeichnet dadurch, daß er eine Öllösung aufweist, die 3 bis 75 Masse-% eines Esters, Äthers, Ester/Äthers oder von Gemischen davon der allgemeinen Formel



enthält, worin R und R¹ gleich oder unterschiedlich sind und sein können

(a) n-Alkyl

(b) n-Alkyl - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$

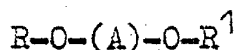
(c) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_n -$

(d) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_n - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$,

wobei die Alkylgruppe linear und gesättigt ist und 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, und A ein Polyoxyalkylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 100 bis 5000 ist, worin die Alkylengruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

2. Additiv-Konzentrat nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es außerdem einen Äthylencopolymer-Wachskristall-Wachstumsinhibitor oder eine öllösliche polare C₃₀-C₃₀₀-Wachskristall-Wachstumsinhibitor-Stickstoffverbindung enthält, bei der es sich um ein Amin- und/oder Amidsalz und/oder Ester/Amid einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carbonsäuregruppen oder ein Anhydrid davon handelt.
3. Additiv-Konzentrat nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es 60 bis 80 Masse-% des Konzentrats von Äthylencopolymer oder der öllöslichen polaren C₃₀-C₃₀₀-Stickstoffverbindung, bezogen auf den Gesamtgehalt von Additiv, enthält.

4. Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Destillatbrennstoffen, gekennzeichnet durch Zusatz eines Additiv-Konzentrats, bestehend aus einer Kombination von (A) einem Ester, Äther, Ester/Äther oder Gemischen davon der allgemeinen Formel



worin R und R¹ gleich oder unterschiedlich sind und sein können

(a) n-Alkyl

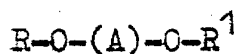
(b) n-Alkyl - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -

(c) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - (CH₂)_n -

(d) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - (CH₂)_n - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -

wobei die Alkylgruppe linear und gesättigt ist und 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, und A ein Polyoxyalkylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 100 bis 5000 ist, worin die Alkylengruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, und (B) einem Äthylencopolymer-Wachskristall-Wachstumsinhibitor oder einer öllöslichen polaren Wachskristall-Wachstumsinhibitor-C₃₀-C₃₀₀-Stickstoffverbindung, bei der es sich um ein Amin- und/oder Amidsalz und/oder Ester/Amid einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carbonsäuregruppen oder ein Anhydrid davon handelt, zugegeben wird.

5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyoxyalkylenester, -äther, -ester/-äther oder Gemische davon dem Brennstoff in Form einer Öllösung zugegeben werden, die 3 bis 60 Masse-% einer Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin R und R¹ gleich oder unterschiedlich sind und sein können:

- (a) n-Alkyl
- (b) n-Alkyl - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -
- (c) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - (CH₂)_n -
- (d) n-Alkyl - O - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - (CH₂)_n - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -

wobei die Alkylgruppe linear und gesättigt ist und 10 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, und A ein Polyoxyalkylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 100 bis 5000 ist, worin die Alkylengruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Konzentrat außerdem einen Äthylencopolymer-Wachskristall-Wachstumsinhibitor oder eine öllösliche polare Wachskristall-Wachstumsinhibitor-C₃₀-C₃₀₀-Stickstoffverbindung enthält, bei der es sich um ein Amin- und/oder Amidsalz und/oder Ester/Amid einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carbonsäuregruppen oder ein Anhydrid davon handelt.