

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 436 151 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/22, C10L 1/14**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

22.09.1993 Patentblatt 1993/38

(21) Anmeldenummer: **90123728.9**

(22) Anmeldetag: **10.12.1990**

(54) **Kältestabile Erdölmitteldestillate, enthaltend Copolymere als Paraffindispersatoren**

Coldstable petroleum middle distillate containing copolymers as paraffindispersants

Distillat moyen de pétrole stable au froid contenant des copolymères comme dispersants de paraffine

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **16.12.1989 DE 3941561**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

10.07.1991 Patentblatt 1991/28

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**

67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Oppenlaender, Knut, Dr.**
W-6700 Ludwigshafen (DE)
- **Hartmann, Heinrich, Dr.**
W-6703 Limburgerhof (DE)
- **Denzinger, Walter**
W-6720 Speyer (DE)

• **Wegner, Brigitte, Dr.**

W-6720 Speyer (DE)

• **Barthold, Klaus, Dr.**

W-6800 Mannheim 51 (DE)

• **Schwartz, Erich, Dr.**

W-6700 Ludwigshafen (DE)

• **Buettner, Egon**

W-6700 Ludwigshafen (DE)

• **Raubenheimer, Hans-Jürgen**

W-6834 Ketsch (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 040 498

EP-A- 0 283 293

DE-A- 2 022 588

FR-A- 1 147 212

FR-A- 1 527 669

FR-A- 2 030 358

JP-A- 5 654 038

US-A- 3 578 421

US-A- 3 982 909

US-A- 4 147 520

US-A- 4 163 645

EP 0 436 151 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft kältestabile Erdölmitteldestillate, enthaltend niedermolekulare Co-Polymere mit einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, welche mit unverzweigten, sekundären Fettaminen umgesetzt sind und eine verbesserte Kältefließfähigkeit und bessere Dispergierung der ausgeschiedenen Paraffinkristalle aufweisen.

Mitteldestillate wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, die durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Bei tieferen Temperaturen kommt es zur Ausscheidung fester Paraffine (Trübungspunkt oder Cloud Point, CP). Bei weiterer Abkühlung bilden die plättchenförmigen n-Paraffinkristalle eine "Kartenhausstruktur" und das Mitteldestillat stockt, obwohl der überwiegende Teil des Mitteldestillates noch flüssig ist. Durch die ausgefallenen n-Paraffine im Temperaturgebiet zwischen Trübungspunkt und Stockpunkt bzw. Pour Point wird die Fließfähigkeit der Erdöldestillat-Brenn- bzw. Kraftstoffe erheblich beeinträchtigt. Die Paraffine verstopfen Filter und verursachen ungleichmäßige oder völlig unterbrochene Kraftstoffzufuhr zu den Verbrennungsaggregaten. Ähnliche Störungen treten bei Heizölen auf.

Es ist seit langem bekannt, daß durch geeignete Zusätze das Kristallwachstum der Paraffine in den Erdölmitteldestillat-Brenn- und Kraftstoffen modifiziert werden kann. Gutwirksame Additive verhindern einerseits, daß Mitteldestillate derartige Kartenhaus-Strukturen ausbilden und bei Temperaturen wenige Grad Celsius unterhalb der Temperatur, bei welcher die ersten Paraffinkristalle auskristallisieren, bereits fest werden und andererseits feine, gut kristallisierte, separate Paraffinkristalle bilden, welche Filter in Kraftfahrzeugen und Heizungsanlagen passieren oder zumindest einen für den flüssigen Teil der Mitteldestillate durchlässigen Filterkuchen bilden, so daß ein störungsfreier Betrieb sichergestellt ist.

Ein Nachteil der genannten Zusätze beruht darin, daß die ausgefallenen Paraffinkristalle aufgrund ihrer gegenüber dem flüssigen Teil höheren Dichte dazu neigen, sich beim Lagern mehr und mehr am Boden des Behälters abzusetzen. Dadurch bildet sich eine im oberen Behälterteil homogene paraffinarme Phase und am Boden eine zweiphasige paraffinreiche Schicht. Da sowohl in Fahrzeugtanks als auch in Lager- oder Liefertanks der Mineralölhändler der Abzug des Mitteldestillates meist wenig oberhalb des Behälterbodens erfolgt, besteht die Gefahr, daß die hohe Konzentration an festen Paraffinen zu Verstopfungen von Filtern und Dosiereinrichtungen führt. Diese Gefahr wird umso größer, je weiter die Lagertemperatur die Ausscheidungstemperatur der Paraffine unterschreitet, da die ausgeschiedene Paraffinmenge eine Funktion der Temperatur darstellt und mit sinkender Temperatur ansteigt.

Bei den Paraffinkristallmodifikatoren, den sog. Fließverbesserern, handelt es sich um Polymere, die durch Co-Kristallisation (Interaktion) das Kristallwachstum der n-Paraffine verändern und die Fließeigenschaften des Mitteldestillats bei niedrigen Temperaturen verbessern. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird nach DIN 51428 indirekt durch Messung des "Cold Filters Plugging Points" (CFPP) ausgedrückt.

Als Kältefließverbesserer werden an sich bekannte Ethylencopolymere, vor allem Copolymere von Ethylen und ungesättigten Estern, verwendet. In DE-A-11 47 799 und 19 14 756 sind beispielsweise Copolymere des Ethylens mit Vinylacetat beschrieben, mit einem Gehalt von 25 bis 45 Gew.-% Vinylacetat und einem Molekulargewicht von 500 bis 5000.

Weiterhin ist aus GB-A-2 095 698 bekannt, Mitteldestillaten eine Kombination aus den genannten Copolymeren mit Amid- oder Imin-Verbindungen aus langkettigen Aminen und aromatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren zuzusetzen.

In DE-A-2 531 234 wird der Zusatz von Dialkyldiamiden oder Monoalkylimiden von z.B. Styrol/Maleinsäureamid-Copolymeren als Stabilisator in Mineralölen empfohlen, d.h. die Carboxylgruppen des Maleinsäureanhydridrestes sind vollständig mit Aminen umgesetzt, so daß keine freien Carboxylgruppen vorliegen.

Gemäß US-A-3,506,625 sind ebenfalls Umsetzungsprodukte von Monoaminen mit Maleinsäureanhydridpolymeren zu den entsprechenden Imiden beschrieben, wobei bei Anwendung von weniger als ein Mol Amin pro Mol Maleinsäureanhydrideinheit noch verbleibende Carboxylgruppen neutralisiert werden. Zwar sind in der genannten Patentschrift auch Dialkylamine als Reaktanden in der allgemeinen Beschreibung genannt, jedoch finden sich keine konkreten Angaben einer Umsetzung mit einem sekundären Amin. Vielmehr ist stets die Rede von zu bildendem Imid, dessen Bildung nur mit einem primären Amin möglich ist. Schließlich soll das Reaktionsprodukt keine freien Säuregruppen enthalten; diese werden durch Neutralisation in Metallsalze überführt.

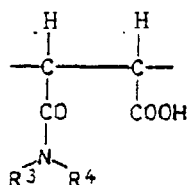
Bezüglich der Handhabungs- und Dispergiereigenschaften der ausgeschiedenen Paraffine befriedigen diese Mischungen aber noch nicht. Ferner haben die genannten Diamide den Nachteil, daß eine 50 %ige Lösung in einem üblichen Lösungsmittel, z.B. Solvesso® nur in der Wärme homogen ist und sich bei Raumtemperatur das Diamid ausscheidet. Schließlich ist die Herstellung der Diamide nur mit größerem Aufwand möglich, weil zur Einführung der zweiten Amidgruppe höhere Temperaturen, längere Verweilzeit und Auskreisen des entstandenen Wassers erforderlich ist.

Aus der japanischen Patentschrift 56-54038 sind Copolymere aus C₁₀-C₃₂- α -Olefinen und Struktureinheiten der nachfolgenden Formel I als Fließverbesserer für Erdölmitteldestillat-Brennstoffe bekannt.

Es bestand daher die Aufgabe, Zusätze zu Mitteldestillaten vorzuschlagen, die eine verbesserte Handhabung bei

einfacherer Herstellung und zumindest gleich guter Paraffindispersierungswirkung bei guter Fließverbesserung besitzen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß kältstabile Erdölmitteldestillate enthaltend in als Fließverbesserer wirksamen Mengen Copolymere, die aus Propylen, n-Buten, Isobuten oder Diisobuten und Einheiten der Formel I



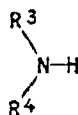
bestehen, wobei

R³ und R⁴ unverzweigte Alkylreste mit 14 bis 24 C-Atomen bedeuten, diese Forderung erfüllen.

Im einzelnen leiten sich die Reste der Formel I ab von z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt ist Isobuten als Comonomer.

Als Co-Polymere seien beispielweise im einzelnen genannt: Ein alternierendes Copolymer aus Maleinsäure und i-Buten. Die molaren Massen der Co-Polymeren betragen im allgemeinen 500g/mol bis 20000 g/mol bevorzugt 700 bis 2000 g/mol.

Als Amine kommen Dialkylamine der Formel:



in Betracht, in der

R³, R⁴ einen geradkettigen Alkylrest mit 14 bis 24 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Im einzelnen seien Diolethylamin, Dipalmitinamin und Dibehenylamin und vorzugsweise Ditalgfettamin genannt.

In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäuren in Form der Anhydride, soweit verfügbar, bei der Copolymerisation einzusetzen, z.B. Maleinsäureanhydrid, da die Anhydride in der Regel besser mit den Olefinen copolymerisieren. Die Anhydridgruppen der Copolymeren können dann direkt mit den Aminen umgesetzt werden.

Die Umsetzung der Copolymeren mit den sekundären Fettaminen erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 200°C im Verlauf von 0,3 bis 30 Stunden. Das sekundäre Fettamin wird dabei in Mengen von ungefähr einem Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid, d.i. ca. 0,9 bis 1,1 Mol/Mol, angewandt. Die Verwendung größerer oder geringerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil. Werden größere Mengen als ein Mol angewandt, erhält man zum Teil Ammoniumsalze, da die Bildung einer zweiten Amidgruppierung höhere Temperaturen, längere Verweilzeiten und Wasserauskreisen erfordert. Werden geringere Mengen als ein Mol angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt und man erhält eine dementsprechend verringerte Wirkung.

Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen in Form des Dicarbonsäureanhydrids mit Aminen zu den entsprechenden Amiden kann es manchmal von Vorteil sein, die Monoamide der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist das jedoch technisch viel aufwendiger, da sich die Amine an die Doppelbindung der monomeren Mono- und Dicarbonsäure anlagern können und dann keine Copolymerisation mehr möglich ist.

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

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 400°C, vorzugsweise 80 bis 300°C, wobei bei Verwendung von Olefinen oder Lösungsmitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur zweckmäßig unter Druck gearbeitet wird. Die Polymerisation wird zweckmäßig unter Luftausschluß, d.h., wenn nicht unter Siedebedingungen gearbeitet werden kann, z. B. unter Stickstoff durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation

verzögert. Durch Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren wie Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch löslichen Komplexen von Schwermetallen wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom kann die Reaktion beschleunigt werden. Die üblicherweise eingesetzten Mengen liegen bei 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 0,1 bis 1000 Gew.-ppm. Bei der Wahl des Initiators bzw. des Initiatorsystems ist es zweckmäßig, bei der gewählten Polymerisationstemperatur darauf zu achten, daß die Halbwertszeit des Initiators oder des Initiatorsystems weniger als 3 Std. beträgt

Zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von Reglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise Allylalkohole, wie Buten-1-ol-3, organische Merkaptoverbindungen wie 2-Merkaptoethanol, 2-Merkaptopropanol, Merkaptoessigsäure, Merkaptopropionsäure, tert.-Butylmerkaptan, n-Butylmerkaptan, n-Octylmerkaptan, n-Dodecylmerkaptan und tert.-Dodecylmerkaptan, die im allgemeinen in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

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

Die einfachste Polymerisationsmethode ist die Massepolymerisation. Dabei werden die Olefine und das säuregruppen- oder säureanhydridgruppenhaltige Monomere in Gegenwart eines Initiators und in Abwesenheit von Lösungsmitteln polymerisiert. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für solche Copolymeren, bei denen das verwendete Olefin, Diisobuten ist. Zweckmäßigerweise mischt man alle Monomeren in der gewünschten Zusammensetzung und legt einen kleinen Teil, z.B. ca. 5 bis 10%, im Reaktor vor, erhitzt unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur und dosiert die restliche Monomerenmischung und den Initiator und gegebenenfalls Coinitiator sowie Regler innerhalb von 1 bis 10 Std., vorzugsweise 2 bis 5 Std., gleichmäßig zu. Es ist dabei zweckmäßig, den Initiator sowie den Coinitiator getrennt in Form von Lösungen in einer kleinen Menge eines geeigneten Lösungsmittels zuzudosieren. Das Copolymer lässt sich dann zum erfindungsgemäßen Paraffindispersator direkt in der Schmelze oder auch nach Verdünnen mit einem geeigneten Lösungsmittel umsetzen.

Geeignet zur Herstellung der gewünschten Copolymeren ist auch ein kontinuierliches Hochdruckverfahren, das Raum-Zeit-Ausbeuten von 1 bis 50 kg Polymer pro Liter Reaktor und Stunde zuläßt. Als Polymerisationsapparatur kann z.B. ein Druckkessel, eine Druckkesselskaskade, ein Druckrohr oder auch ein Druckkessel mit einem nachgeschalteten Reaktionsrohr, das mit einem statischen Mischerversehen ist, verwendet werden. Vorzugsweise polymerisiert man die Monomeren aus Olefinen und säureanhydridgruppen- bzw. säuregruppenhaltigen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in mindestens 2 hintereinander geschalteten Polymerisationszonen. Dabei kann die eine Reaktionszone aus einem druckdichten Kessel, die andere aus einem beheizbaren statischen Mischer bestehen. Man erhält dabei Umsätze von mehr als 99%. Die Polymerisation wird zweckmäßig bei Drücken von mehr als 1 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 200 bar, durchgeführt. Die erhaltenen Copolymeren mit Feststoffgehalten von über 99% können dann weiter zu den entsprechenden Amiden umgesetzt werden.

Eine weitere Methode zur einfachen Herstellung der Copolymeren ist die Fällungspolymerisation. Bei der Fällungspolymerisation werden solche Lösungsmittel eingesetzt, in denen die Monomeren löslich und das gebildete Copolymer unlöslich ist und ausfällt. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise Ether wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Diethylglykoldimethylether, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, hochsiedende Aromatengemische wie z.B. Solvesso 100®, 150 und 200, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe und Mischungen untereinander. Bei der Durchführung der Fällungspolymerisation ist es zweckmäßig, insbesondere wenn bei Konzentrationen von über 40 Gew.-% gearbeitet wird, ein Schutzkolloid zur Verhinderung der Aggregatbildung zu verwenden. Als Schutzkolloide sind polymere Stoffe geeignet, die in den Lösungsmitteln gut löslich sind und keine Reaktion mit den Monomeren eingehen. Geeignet sind beispielsweise Copolymeren des Maleinsäureanhydrids mit Vinylalkylethern und/oder Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen sowie deren Monoester mit C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen oder Mono- und Diamide mit C₁₀- bis C₂₀-Alkylaminen sowie Polyalkylvinylether, deren Alkylgruppe 1 bis 20 C-Atome enthält, wie Polymethyl-, Polyethyl-, Polyisobutyl- sowie Polyoktadecylvinylether. Die zugesetzten Mengen an Schutzkolloid liegen üblicherweise bei 0,05 bis 4 Gew.-% (berechnet auf eingesetzte Monomere), vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, wobei es oftmals von Vorteil ist, mehrere Schutzkolloide zu kombinieren. Bei der Polymerisation ist es zweckmäßig, das Lösungsmittel, das Schutzkolloid und einen Teil der Monomerenmischung im Reaktor vorzulegen und bei gewählter Polymerisationstemperatur unter intensivem Rühren den Rest der Monomerenmischung und den Initiator sowie gegebenenfalls den Coinitiator und Regler zuzudosieren. Die Zulaufzeiten für Monomer und Initiator sind im allgemeinen zwischen 1 und 10 Std., vorzugsweise 2 und 5 Std. Es ist auch möglich, alle Einsatzstoffe gemeinsam in einem Reaktor zu polymerisieren, wobei jedoch Probleme mit der Wärmeabführung auftreten können, so daß eine solche Arbeitsweise weniger zweckmäßig ist. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%. Aus den Polymerisationsuspensionen können direkt in Verdampfern, beispielsweise Bandrocknern, Schaufeltrocknern, Sprühtrocknern und Wirbelbett-Trocknern die Polymeren isoliert werden.

Beim Arbeiten in geeigneten Lösungsmitteln, die Kraftstoffen direkt zugesetzt werden können, kann die weitere

Umsetzung zum Amid direkt in der Suspension durchgeführt werden. Dies ist die bevorzugte Herstellungsform für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid Copolymeren mit Isobuten und Diisobuten.

Eine weitere Ausführungsform für die Herstellung der Copolymeren ist die Lösungspolymerisation. Sie wird durchgeführt in Lösungsmitteln, in denen die Monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren keine Reaktionen eingehen. Beispielsweise sind dies Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldiethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, wobei zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer, Tetrahydrofuran und Dioxan besonders gut geeignet sind. Wie bei der Masse- und Fällungspolymerisation ist es auch hier zweckmäßig, das Lösungsmittel und einen Teil der Monomerenmischung (z.B. ca. 5 bis 20 %) vorzulegen und den Rest der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zuzudosieren. Es können auch Lösungsmittel und Olefin im Polymerisationsreaktor vorgelegt und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur dann das säuregruppenhaltige bzw. säureanhydridgruppenhaltige Monomere, gegebenenfalls gelöst im Lösungsmittel, und der Initiator sowie gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zudosiert werden. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.-%, bevorzugt 30 und 70 Gew.-%. Das feste Copolymer kann problemlos durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. Aber auch hier ist es zweckmäßig, ein Lösungsmittel zu wählen, in dem die weitere Umsetzung mit Aminen erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Additive werden den Erdölmitteldestillaten in Mengen von 50 bis 1000 ppm, bevorzugt 100 bis 500 ppm, zugesetzt. In der Regel enthalten solche Mitteldestillate bereits Fließverbesserer wie Ethylen-Vinylester-Copolymere.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Erdölmitteldestillate geringe Mengen der folgenden Additivkombination aus

- a) 50 bis 1000 ppm, bevorzugt 100 bis 500 ppm der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte niedermolekularer Co-Polymerer, die Einheiten monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren enthalten, mit unverzweigten, sekundären Fettaminen zu den Monoamiden,
- b) an sich bekannten Ethylencopolymerisat-Fließverbesserern, z. B. Ethylen-Vinylestercopolymerisaten, in Mengen von 50 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm und
- c) Leitfähigkeitsverbesserer in Form von Salzen, insbesondere von Carbonsäuren und Sulfonsäuren bzw. deren Metall- und Ammoniumsalzen in Mengen von 0,1 bis 40 ppm, bevorzugt 0,25 bis 20 ppm.

Die an sich bekannten Fließverbesserer (b) sind in der Patentliteratur eingehend beschrieben. Beispielsweise seien die Deutsche Patentschrift 19 14 756, EP 214786 (α -Olefin/MSA-Ester) und EP 155807 (Alkylfumarate/VAC-Copolymere) genannt, auf die hiermit Bezug genommen wird. Es kommen jedoch auch gleichermaßen Terpolymerisate in Betracht, die neben Ethylen und Vinylestern oder Acrylestern noch weitere Comonomere einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugte Copolymerisate (b) sind solche, die im wesentlichen Ethylen und 25 bis 45 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat oder Ethylhexylacrylat enthalten. Ferner sind Copolymerisate zu nennen, die beispielsweise Fumarsäureester enthalten. Das Molekulargewicht der Fließverbesserer beträgt in der Regel 500 bis 5000, vorzugsweise 1000 bis 3000.

Als Leitfähigkeitsverbesserer (c) für Mitteldestillate kommen allgemein kohlenwasserstofflösliche Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren oder deren Salze in Betracht.

Die Grundleitfähigkeit von Mitteldestillaten beträgt ca. 5 bis 10 ps/m, gemessen nach DIN 51412. Schwankungen treten auf durch unterschiedliche Gehalte an Wasser, Salzen, Naphthensäuren, Phenolen und anderen schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen.

Eine Anhebung der Leitfähigkeit um den Faktor 2 bis 3, bezogen auf die Grundleitfähigkeit, hat sich bei einigen der untersuchten Mitteldestillate als vorteilhaft für das Dispergierverhalten der Paraffine erwiesen.

Der Zusatz der Leitfähigkeitsverbesserer, wie sie z.B. in DE-OS 21 16 556 beschrieben sind, bewirken bereits in Mengen von 0,3 bis 1 ppm im Mitteldestillat eine Verbesserung des Ansprechverhaltens. Andere, weniger wirksame Leitfähigkeitsverbesserer erfordern naturgemäß eine höhere Konzentration. Der Zusatz deutlich größerer Mengen als der angegebenen 40 ppm ist zwar möglich, bringt aber keine wesentlichen technischen Vorteile.

Im einzelnen kommen ferner Metallsalze von kohlenwasserstofflöslichen Carbon- und Sulfonsäuren, wie sie sich unter der Bezeichnung ASA3®/Shell im Handel befinden, sowie andere übliche Leitfähigkeitsverbesserer, wie das marktübliche Handelsprodukte Stadis® 450 von DuPont, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, in Betracht.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert

Herstellung der Paraffindispersatoren

Im Beispiel 1 wird die Herstellung des Co-Polymeren beschrieben, das anschließend mit Ditalgfettamin gemäß

Beispiel 2 zu dem erfindungsgemäßen Paraffindispersgator umgesetzt wird.

Die Molmassen wurden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt, wobei als Elutionsmittel Tetrahydrofuran und zur Eichung eng verteilte Fraktionen von Polystyrol eingesetzt wurden.

5 Herstellbeispiele

Beispiel 1

10 In einem Druckreaktor, der mit Rührer, Heizung und Zulaufvorrichtungen versehen war, wurden 980 g Maleinsäureanhydrid, 1440 g Toluol und 14 g Polyvinylethylether vom Molgewicht 50000 eingefüllt, der Reaktor 3 mal mit 4 bar Stickstoff abgepresst und auf 140°C unter Rühren erhitzt. Nun wurden innerhalb von 5 Std. 600 g Isobuten und innerhalb von 6 Std. eine Lösung von 23,1 g tert. Butylperethylhexanoat und 15,4 g Ditertiärbutylperoxid in 100 g Toluol zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. nacherhitzt. Während der Polymerisation stellt sich ein Druck von 7 bar ein. Anschließend wurde die Mischung gekühlt und die dünne, feine Suspension des molaren Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten weiter umgesetzt. Die Molmasse des Polymeren betrug 3500.

Beispiel 2

20 30,8 g Co-Polymer (hergestellt durch Eindampfen der Suspension von Beispiel 1) und 102,0 g Ditalgfettamin wurden ca. 12 Stunden bei 150°C gerührt bis ein Amintiter <1 erreicht war.

Vergleichsbeispiele:

Beispiel 3 (Herstellung entsprechend US 3506625, Beispiel III)

25 Eine Reaktionsmischung aus 60 g Styrol/Maleinsäureanhydrid-copolymerem und 60,2 g Stearylamin in 368 g Neutralöl IA wird 20 Stunden auf 220°C erhitzt. Anschließend ließ man auf 125°C abkühlen und dosierte 10,9 g Calciumhydroxid (gelöst in Wasser) zu. Nach 2 Stunden nachrühren bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Wasser abgetrennt.

Beispiel 4 (Herstellung entsprechend DE 2531234, Beispiel 2)

35 Eine Reaktionsmischung aus 27 g Stearylamin und 91,1 g 17%ige Lösung eines Isobuten/Maleinsäureanhydrid-Copolymerem in Xylol wurde 40 Stunden lang auf 100 bis 150°C erhitzt. Das Produkt, 37 g brauner Feststoff, zeigte deutliche Imidbanden im IR-Spektrum.

Verwendungsbeispiele

Im folgenden bedeuten:

- 40 A. Umsetzungsprodukte niedermolekularen Co-Polymerer, die Einheiten monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren enthalten, mit Ditalgfettamin
- FI Fließverbesserer, im besonderen
- 45 FI(A) Ethylen/Vinylpropionat (mit ca. 40 Gew.-% Vinylpropionat) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie)
- FI(B) Ethylen/Vinylacetat (mit ca. 30 Gew.-% Vinylacetat) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500.
- FI(C) Ethylen/Ethylhexylacrylat (mit 50 Gew.-% Ethylhexylacrylat) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2500.
- LV Leitfähigkeitsverbesserer, im besonderen
- 50 LV(E) gemäß Beispiel 1 DE 21 16 556
- LV(F) (ASA 3/Shell) Kohlenwasserstofflösliches sulfocarbonsaures Salz
- LV(G) (Stadis 450/DuPont) Leitfähigkeitsverbesserer unbekannter Zusammensetzung.

55 Als Mitteldestillat I wurde für die folgenden Versuche Dieselkraftstoff in handelsüblicher westdeutscher Raffineriequalität verwendet.

EP 0 436 151 B2

Mitteldestillat	
	I
Trübungspunkt (°C)	-7
CFPP (°C)	-10
Dichte b. 20°C (g/ml)	0.817
Siedeanfang (°C)	156
20% Siedepunkt (°C)	204
90% Siedepunkt (°C)	309
Siedeende (°C)	350

Beschreibung der Testmethode

Das Mitteldestillat wurde mit unterschiedlichen Mengen an Fließverbesserern allein und/oder zusammen mit Paraffindispersatoren in Kombination mit/ohne Leitfähigkeitsverbesserern bei Temperaturen unterhalb des Trübungspunktes geprüft. Die Abkühlung erfolgte mit Hilfe eines Temperaturprogramms. Das Mitteldestillat I (Tabellen I, II) wurden dabei von Raumtemperatur auf -12°C mit einer Abkühlrate von 1°C/h abgekühlt und bei -12°C 24 h gelagert. Die Versuche wurden mit 100 ml und 1000 ml Mitteldestillatvolumina durchgeführt. In den Tabellen I - II sind aufgeführt; Volumen der sedimentierten Paraffinphase (%), optisch bewertet, cloud point (CP) und cold filter plugging point (CFPP) des unteren Bereichs (untere 40 Vol%), CP und CFPP des oberen Bereichs (obere 60 Vol.%) sowie der CP und CFPP des die Zusätze enthaltenden Mitteldestillates vor dem Lagertest.

Wie sich aus folgenden Tabellen ergibt, wird durch Zusatz von leitfähigkeitsverbessernden Additiven die Sedimentation der Paraffine zusätzlich reduziert.

Tabelle I Prüfung in Mitteldestillat I

Tabelle II Prüfung in Mitteldestillat I

In diesen Tabellen bedeuten:

BS = Bodensatz

K = klar

T = trüb

LT = leicht trüb

LD = leicht dispergiert

D = dispergiert

FI = Mitteldestillatfließverbesserer

PD = Paraffindispersator

PD (D2) = Paraffindispersator gem. Beispiel 2

LV = Leitfähigkeitsverbesserer

PD (D3) = Paraffindispersator gem. DE 25 11 234, Vergleichsbeispiel 4

PD (D4) = Paraffindispersator gem. US 3,506,625, Vergleichsbeispiel 3

Tabelle I Mitteldestillat I CP - 7°C / CFPP - 10°C

Typ	FI	PD		LV	vor Lagerung		Paraf- finse- diment (Vol.%)	Paraf- fin in öl- phase	Untere Phase		Obere Phase	
		Konz. (ppm)	Typ		Konz. (ppm)	CP (°C)			CP (°C)	CFPP (°C)	CP (°C)	CFPP (°C)
FI(A)	150	-	-	-	-	-7	7	LT	-3	-19	-13	-15
FI(A)	300	-	-	-	-	-7	13	LT	-3	-25	-13	-16
FI(A)	300	PD(D2)	-	-	-	-8	40	LD	-2	-17	-12	-31
FI(A)	300	PD(D2)	LV(E)	2	2	-8	61	LD	-4	-21	-10	-33
FI(A)	300	PD(D2)	-	-	-	-7	80	LD	-5	-25	-9	-33
FI(A)	300	PD(D2)	LV(E)	2	2	-8	5	D	-6	-27	-8	-33

Tabelle II Mitteldestillat I CP - 7°C / CFPP - 10°C

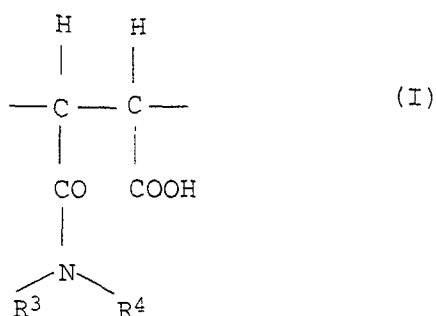
FI	Konz. (ppm)	Typ	PD	Konz. (ppm)	Typ	LV	vor Lagerung			Paraf- finse-	Paraf- diment (Vol.%)	fin in öl- phase	Untere Phase		Obere Phase	
							Konz. (ppm)	CP (°C)	CFPP (°C)				CP (°C)	CFPP (°C)	CP (°C)	CFPP (°C)
FI(A)	300	PD(D3)		300		-	-	-8	-15	11	LT		-3	-6	-11	-19
FI(A)	300	PD(D3)		300	LV(E)		2	-8	-14	13	LT		-3	-7	-18	-20
FI(A)	300	PD(D3)		500		-	-	-8	-15	13	LT		-3	-7	-14	-22
FI(A)	300	PD(D3)		500	LV(E)		2	-7	-14	18	LT		-2	-8	-12	-21
FI(A)	300	PD(D4)		300		-	-	-7	-26	11	LT		-2	-15	-11	-30
FI(A)	300	PD(D4)		300	LV(E)		2	-8	-26	10	LT		-1	-13	-12	-28
FI(A)	500	PD(D4)		500		-	-	-8	-25	8	LT		-3	-14	-12	-26
FI(A)	500	PD(D4)		500	LV(E)		2	-8	-24	9	LT		-2	-12	-13	-29

PD(D3) = OE 25 31 234, Beispiel 13

PD(D4) = US P 3,506,625, Beispiel 12

Patentansprüche

1. Kältestabile Erdölmitteldestillate, enthaltend in als Fließverbesserer wirksamen Mengen Copolymere, die aus Propylen, n-Buten, Isobuten oder Diisobuten und Einheiten der Formel I



bestehen, wobei

R^3 und R^4 unverzweigte Alkylreste mit 14 bis 24 C-Atomen bedeuten.

2. Erdölmitteldestillate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Copolymeren in Mengen von 50 bis 1000 ppm enthalten.

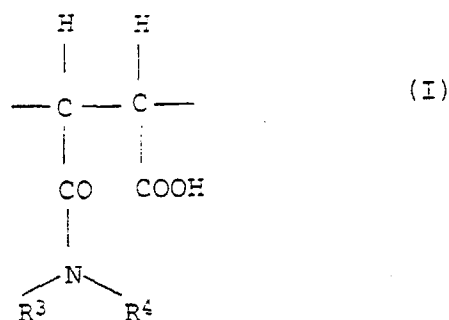
3. Erdölmitteldestillate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich

A) 50 bis 1000 ppm Fließverbesserer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Vinylpropionat und Ethylen-Vinylhexylacrylat-Copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 5000 und

B) 0,1 bis 40 ppm Leitfähigkeitsverbesserer enthalten.

Claims

1. A mineral oil middle distillate which is stable at low temperatures and contains, in amounts effective as a flow improver, a copolymer which consists of propylene, n-butene, isobutene or diisobutene and units of the formula I



where R^3 and R^4 are each straight-chain alkyl of 14 to 24 carbon atoms.

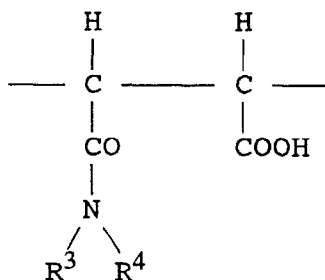
2. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, wherein the copolymer is present in an amount of from 50 to 1,000 ppm.
3. A mineral oil middle distillate as claimed in claim 1, which additionally contains

A) from 50 to 1,000 ppm of flow improvers selected from the group consisting of ethylene/vinyl acetate, ethylene/vinyl propionate and ethylene/ethylhexyl acrylate copolymers having an average molecular weight of from 1,000 to 5,000 and

B) from 0.1 to 40 ppm of conductivity improvers.

Revendications

1. Distillats moyens du pétrole stables au froid, contenant, à titre d'agents d'amélioration de l'écoulement ou de la fluidité, des proportions actives de copolymères, qui se composent de propylène, de n-butène, d'isobutène ou de diisobutène et d'unités de la formule I :



dans laquelle R^3 et R^4 représentent des radicaux alkyle qui comportent de 14 à 24 atomes de carbone.

2. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent les copolymères en proportions de 50 à 1000 ppm.

3. Distillats moyens du pétrole suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent, complémentirement :

A) 50 à 1000 ppm d'agents d'amélioration de l'écoulement de la fluidité, choisis dans le groupe constitué de copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle, de l'éthylène et du propionate de vinyle et de l'éthylène et de l'acrylate de vinylhexyle, avec un poids moléculaire moyen de 1000 à 5000, et

B) 0,1 à 40 ppm d'agents d'amélioration de la conductibilité.