(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **209 649**

Int.Cl.³ 3(51) **C 10 L 1/14**
C 10 L 1/18

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 10 L/ 2493 501 (22) 07.01.81 (44) 16.05.84

(71) siehe (73)
(72) ROSSI, ALBERT;OSWALD, ALEXIS A.;REHERER, DAVID H.;LEWTAS, KENNETH;US;
TACK, ROBERT D.;US;
(73) EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO., NEW JERSEY, US

(54) MITTELDESTILLATHEIZOEL

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mitteldestillatheizöl, das als Fließfähigkeitsverbesserer eine Additivkombination mit den Bestandteilen (A), (B) und (C) enthält, wobei (A) eine Zusammensetzung eines Destillat-Fließfähigkeitsverbesserers auf Basis eines Paraffinkristall-Wachstumsstoppers und gegebenenfalls eines Kristallisationskernbildners, vorzugsweise eines Ethylenhomo- oder -kopolymers oder eines hydrierten Polybutadiens ist, (B) eine Kohlenwasserstoff-Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer als 10^3 oder eines seiner Derivate ist und (C) eine polare, öllösliche Verbindung ist, die sich von (A) und (B) unterscheidet und der allgemeinen Formel RX entspricht.

Berlin, 7. 1. 1983
61 793 18
(Ausscheidung aus
AP C 10 G/226 870/2
58 478 18)

249350 1

Mitteldestillatheizöl

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Mitteldestillatheizöl, das als Fließfähigkeitsverbesserer eine Additivkombination mit den nachfolgend genannten Bestandteilen (A), (B) und (C) enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zusatzstoff-Systeme für die Behandlung von Heizöldestillaten zur Verbesserung des Durchflusses von paraffinverunreinigten Brennstoffen durch Pipelines und Filter bei kaltem Wetter sind, wie die folgenden Patente zeigen, bereits bekannt.

Die GB-PS 900 202 und 1 263 152 beziehen sich auf die Verwendung von Ethylen-Kopolymeren niedrigen Molekulargewichtes sowie ungesättigte Ester wie insbesondere Vinylazetat, während sich das GB-PS 1 374 051 (U. K. Patent) auf den Einsatz eines Zusatzstoff-Systems bezieht, das sowohl die Starttemperatur der Paraffinkristallisation steigert als auch die Größe der Paraffinkristalle begrenzt. Die Verwendung von Ethylen-Kopolymeren niedrigen Molekulargewichtes sowie anderer Olefine als Fließpunkt-Drücker für Heizöldestillate ist in den GB-PS 848 777, 993 744 und 1 068 000 wie auch im US-PS 3 679 380 beschrieben. Auf verschiedene andere Polymer-Spezialtypen als Zusätze für Heizöldestillate wird in den US-PS 3 374 073, 3 499 741, 3 507 636, 3 524 732, 3 608 231 und 3 681 302 hingewiesen.

Darüber hinaus ist vorgeschlagen worden, Kombinationen von Zusatzstoffen zur weiteren Verbesserung der Fließ- und Fließpunkteigenschaften von Heizöldestillaten zu nutzen. So bezieht sich beispielsweise die US-PS 3 661 541 auf den Einsatz von Kombinationen von Zusätzen des Typs Ethylen/ungesättigte Ester-Kopolymere sowie vom Typ niedrigmolekularer Ethylen-Propylen-Kopolymere der GB-PS 993 744, in denen die Kopolymere geringe Mengen Propylen enthalten.

US-PS 3 658 493 verweist auf verschiedene Stickstoffsalze und Säureamide wie etwa Amide von Mono- und Dikarbonsäuren, Phenole oder Sulfonsäuren in Kombination mit Ethylen-homo- oder -kopolymeren Fließpunktdrückern für mitteldestillierte Öle.

US-PS 3 982 909 benennt Stickstoffverbindungen wie Amide, Diamide und Ammoniumsalze von Monoamiden oder Monoestern von Dikarbonsäuren - allein oder in Kombination mit aus Erdöl erzeugten mikrokristallinem Paraffin und/oder einem Fließpunkterniedriger (insbesondere einem polymeren Fließpunkterniedriger mit Ethylen-Gerüst) als Paraffinkristallmodifikatoren und Kälteflußverbesserer für mitteldestillierte Öle, wie insbesondere Dieseltreibstoff.

Die US-PS 3 444 082 und 3 946 093 unterrichten über die Verwendung von verschiedenen Amiden und Aminsalzen von Alkenylsukzinanhydrid in Kombination mit Ethylen-Kopolymer-Fließpunkterniedrigern bei Heizöldestillaten.

Die oben beschriebenen Zusätze sind grundsätzlich zur Erniedrigung des Fließpunktes von Heizöldestillaten durch Verhinderung der Ölgelation infolge Paraffinkristallbildung und/oder zur Verbesserung der Filter-Durchflußfähigkeit von paraffinhaltigem Öl durch Verringerung der Paraf-

finkristallgrößen. Bei aller Bedeutsamkeit der Erreichung dieser Wirkungen ist es wünschenswert, die Kristallgröße noch mehr zu reduzieren, wie es auch ein weiteres Problem in fließfähigkeitsverbesserten Ölen darstellt, daß die bei Lagerung des Öls unter kalten Witterungsbedingungen entstehenden Paraffinkristalle zum Absetzen neigen, agglomerieren und damit Verteilungsschwierigkeiten aufwerfen.

Auf Grund des großen Volumens des Öls in Lagerbehältern fällt die Öltemperatur nur langsam ab, selbst wenn die Umgebungstemperatur beträchtlich unter dem Trübungspunkt des Öls - also der Temperatur, bei welcher das Paraffin auszukristallisieren beginnt und sichtbar wird, d. h. das Öl sich zu trüben beginnt - liegt. Ist der Winter ungewöhnlich kalt und lang anhaltend, wird das Öl also über lange Zeit bei sehr kaltem Wetter gelagert, dann kann die Öltemperatur selbst in großen kommerziellen Tankanlagen eventuell unter den Trübungspunkt absinken. Dies kann sich dann in Gestalt einer Paraffinagglomeration auswirken, welche sich zunehmend verstärkt, da sich das Paraffin mit höherer Dichte im unteren Teil des Tanks konzentriert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Mitteldestillatheizöls, welches Additiv-Kombinationen enthält, die auch bei langer Lagerzeit des Öls bei tiefen Temperaturen eine Paraffinagglomeration verhindern und eine bessere Kontrolle der Kristallgröße ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Mitteldestillatheizöle aufzufinden, die die erwünschte Wirkung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Mitteldestillatheizöle beinhalten Additiv-Kombinationen der im folgenden beschriebenen Bestandteile (A), (B) und (C):

(A) eine den Destillatfluß verbessernde Zusammensetzung,

(B) ein hochmolekulares Kohlenwasserstoffpolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 10^3 (vorzugsweise größer als 10^4) oder dessen abgeleitete Version und

(C) eine polare öllösliche, von (A) und (B) verschiedene Verbindung der weiter unten beschriebenen Formel RX.

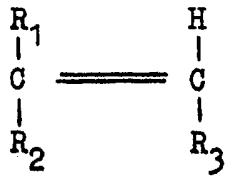
Nach unseren Untersuchungsergebnissen eignen sich diese Kombinationen insbesondere zur Einschränkung des Wachstums und der Agglomeration von Paraffinausfällungen bei Heizöldestillaten im Siedepunktbereich zwischen 120 und 500 °C und dabei speziell im Siedepunktbereich zwischen 160 und 400 °C. Die vorliegende Erfindung umfaßt daher auch derartige, mit den genannten Zusatz-Kombinationen ausgestattete Heizöldestillate.

Der Gesamt-Zusatzstoffgehalt im Heizöl liegt zwischen 0,001 und 1,0 Gewichtsprozent, geeignet ist ein Bereich von 0,001 bis 0,5 Gewichtsprozent (z. B. 0,005 bis 0,2), noch geeigneter sind 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozent, am vorteilhaftesten erscheint ein Bereich von 0,005 bis 0,05 Gewichtsprozent (z. B. 0,02 bis 0,1). Dieser Zusatzstoffgehalt kann aus einer Kombination von (A), (B) und (C) in einem Mischungsverhältnis von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen der drei Komponenten zueinander bestehen. Wir bevorzugen eine Kombination von einem Gewichtsteil Fließfähigkeitsverbesserer (A) 0,1 bis 10 (vorzugsweise 0,2 bis 2) Gewichtsteile des Kohlenwasserstoffpolymers (B) und 0,1 bis 10 (vorzugsweise 0,2 bis 1) Gewichtsteile der polaren öllöslichen Verbindung (C).

Zur besseren Handhabbarkeit werden die Zusatzstoffe grundsätzlich als Konzentrate geliefert, die mit 10 bis 90 Gewichtsprozent (vorzugsweise 30 bis 80 Gewichtsprozent) eines Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittels versetzt sind. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf derartige Konzentrate.

Der in den Zusatzstoff-Kombinationen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Fließfähigkeitsverbesserer (A) ist ein Paraffinkristall-Wachstumsstopper und kann zusätzlich einen Kristallisationskernbildner (Nukleator) für die Paraffinkristalle enthalten, wie er in der GB-PS 1 374 051 definiert ist. Derartige Wachstumsstopper und Nukleatoren sind vorzugsweise jene Ethylenpolymere, die in der Branche als Paraffinkristall-Modifikatoren wie beispielsweise Fließpunkterniedriger und Kaltflußverbesserer für Heizöldestillate bekannt sind. Diese Polymere besitzen ein durch Kohlenwasserstoff- oder Oxy-Kohlenwasserstoff-Seitenketten, durch alizyklische oder heterozyklische Strukturen oder ein durch Chloratome in Segmente gegliedertes Rückgrat. Es kann sich um Ethylen-Homopolymere handeln, wie sie infolge einer durch freie Radikale ausgelöste Polymerisation und eine mitunter daraus entstehende gewisse Verzweigung hergestellt werden. Noch häufiger wird es sich um Kopolymere von etwa 3 bis 40 (vorzugsweise 4 bis 20) molaren Anteilen Ethylen pro molaren Anteil eines zweiten, weiter unten definierten ethylen-ungesättigten Monomers handeln, wobei letzteres ein einfaches Monomer oder aber eine Mischung von Monomeren in beliebiger Proportion sein kann. Die Polymere werden im allgemeinen laut Messungen mit Hilfe der Dampfdruck-Osmometrie (VPO) ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 50 000 (z. B. 500 bis 10 000), vorzugsweise aber 1 000 bis 6 000) aufweisen.

Die ungesättigten Monomere, die mit Ethylen kopolymerisiert werden können, umfassen ungesättigte Mono- und Diester der allgemeinen Formel



wobei R_1 Wasserstoff oder Methyl ist; R_2 eine $-OOCR_4$-Gruppe darstellt, in der R_4 für Wasserstoff oder eine einfach- oder verzweigtkettige Alkylgruppe der Länge C_1 bis C_8 steht; oder R_2 ist eine $-COOR_4$-Gruppe, worin R_4 nicht als Wasserstoff auftritt, ansonsten aber der eben gegebenen Beschreibung entspricht; R_3 schließlich steht für Wasserstoff oder eine $-COOR_4$-Gruppe gemäß obiger Beschreibung. Das Monomer - wenn R_1 und R_3 Wasserstoff und R_2 $-OOCR_4$ bedeuten - schließt C_1- bis C_{29}-Vinylalkoholester (am häufigsten C_1- bis C_{18}-), Monokarbonsäure und hierbei vorzugsweise C_2- bis C_5-Monokarbonsäure ein. Beispiele für derartige Ester umfassen Vinylazetat, Vinylisobutyrat, Vinylmyristat und Vinylpalmitat, wobei Vinylazetat den bevorzugten Ester darstellt. Wenn H_2 für $-COOR_4$ und R_3 für Wasserstoff steht, dann schließen diese Ester Methylakrylat, Isobutylakrylat, Methylmethakrylat, Laurylakrylat, C_{13}-Oxo-Alkoholester der Methakrylsäure usw. ein. Beispiele von Monomeren, in denen R_1 Wasserstoff und R_2 sowie R_3 $-COOR_4$-Gruppen darstellt, umfassen Mono- und Diester ungesättigter Dikarbonsäuren wie etwa Mono-C_{13}-oxo-fumarat, Di-C_{13}-oxo-fumarat, Di-isopropylmaleat, Di-laurylfumarat und Ethylmethylfumarat. Im Falle der Monoester wird die verbleibende Karboxylgruppe mit einem Amin zur Reaktion gebracht, woraus entweder ein Aminsalz oder das Amid eines Hemiesters hervorgeht.

Eine andere Klasse von Monomeren, die mit Ethylen kopolymerisiert werden können, umschließt die C_3- bis C_{30}- (vorzugsweise C_3- bis C_{18}-) Alpha-Monoolefine, die sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein können wie etwa Propylen, Isobuten, n-Okten-1, n-Dezen-1, Dodezen-1 usw.

Noch andere Monomere umfassen Vinylchlorid, obwohl letztlich das gleiche Resultat durch Chlorieren von Polyethylen z. B. bis zu einem Chlorgehalt von etwa 35 Gewichtsprozent erreicht werden kann.

Zu den Destillat-Fließfähigkeitsverbesserern gehören ebenfalls jene Präparate auf der Basis von hydrierten Polybutadienen, die - wie die Produkte gemäß US-PS 3 600 311 - hauptsächlich durch 1,4-Addition und 1,2-Addition gebildet werden.

Die bevorzugten Ethylen-Kopolymere sind Ethylen-Vinylester-Kopolymere und hier insbesondere Vinylazetat-Kopolymere. Letztere können bei hohem Druck in An- oder Abwesenheit eines Lösungsmittels hergestellt werden. Soll die Kopolymerisation in Lösung erfolgen, dann werden das Lösungsmittel sowie 5 bis 50 Gewichtsprozent der angesetzten Monomer-Gesamtmenge (ohne Ethylen) in einen mit Rührwerk und Wärmeaustauscher ausgerüsteten rostfreien Stahl-Druckkessel eingefüllt. Der Druckkessel wird dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur - z. B. 70 bis 200 °C - gebracht, während gleichzeitig im Autoklaven mit Ethylen der Druck auf den gewünschten Betrag - z. B. 49 bis 1758 at (700 bis 25 000 psig), gewöhnlich aber 63 bis 492 at (900 bis 7 000 psig) - gebracht wird. Der Initiator, im allgemeinen im Polymerisations-Lösungsmittel verdünnt (oder - bei Feststoffen - aufgelöst), wird während der Polymerisation eingespritzt; gleichzeitig werden in der Reaktionszeit zusätzliche Mengen der Monomer-Charge (jedoch kein Ethylen) - also z. B. die Vinylester -

kontinuierlich oder wenigstens periodisch in den Kessel gepumpt. Wird bei der Polymerisationsreaktion Ethylen verbraucht, dann ist ebenfalls während dieser Reaktionszeit zusätzliches Ethylen über einen Druckregulator einzuspeisen, um den gewünschten Reaktionsdruck mit großer Genauigkeit beständig aufrechtzuerhalten. Die Temperatur der Kopolymerisation wird mit Hilfe des Wärmeaustauschers im wesentlichen konstant gehalten. Nach Vollendung der Reaktion - gewöhnlich genügt eine Gesamt-Reaktionszeit von 1/4 bis 10 h - wird die flüssige Phase vom Reaktor abgenommen. Das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches werden desorbiert und verlassen das Kopolymer als Rückstand. Um die Handhabung und das Mischen zu erleichtern, wird das Polymer grundsätzlich in einem Mineralöl - vorzugsweise einem aromatischen Lösungsmittel wie etwa hocharomatisches Benzin - aufgelöst, um ein Konzentrat zu bilden, das für gewöhnlich 10 bis 60 Gewichtsprozent des Kopolymers enthält.

Der Initiator wird aus einer Klasse von Verbindungen ausgewählt, die bei erhöhten Temperaturen einer Spaltung der streckenden Radikale unterliegen - also etwa Initiatoren vom Peroxid- oder Azo-Typ einschließlich der Azylperoxide von C_2 bis C_{18} (verzweigt oder unverzweigt), der Karbonsäuren wie auch anderer herkömmlicher Aktivatoren. Spezielle Beispiele für derartige Initiatoren umfassen Dibenzoylperoxid, Di-Tertiär-butylperoxid, t-Butylperbenzoat, t-Butylperoktoat, t-Butylwasserstoffperoxid, Alpha-, Alpha'-, -azo-diisobutyronitril, Dilauroylperoxid usw. Die Wahl des Peroxids richtet sich primär nach den zu nutzenden Polymerisationsbedingungen, der gewünschten Polymerstruktur und der Wirksamkeit des Initiators. Bevorzugte Initiatoren sind t-Butylperoktanoat, Dilauroylperoxid und Di-t-butyl.

Der hochmolekulargewichtige öllösliche Kohlenwasserstoff (B), vorzugsweise ein Olefin-Kopolymer, sollte nach Untersuchung mittels Gel-Permeationschromatographie oder (besser) Membran-Osmometrie ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10^3 bis 10^7, besser noch 10^4 bis 10^6 und hierbei möglichst 20 000 bis 250 000, noch besser 20 000 bis 150 000 oder - am besten - 50 000 bis 150 000 bzw. 10 000 bis 50 000 aufweisen. Als Beispiele für geeignete Kohlenwasserstoff-Polymere sind Homopolymere und Kopolymere von zwei oder mehr Monomeren von C_2 bis C_{30} zu nennen; also beispielsweise C_2- bis C_8-Olefine einschließlich beider Alpha-Olefine und interner Olefine, welche unverzweigt oder verzweigt, aliphatisch, aromatisch, alkylaromatisch, zykloaliphatisch usw. sein können. Häufig bestehen sie aus Ethylen mit C_3 bis C_{30}-Olefinen; im besonderen bevorzugt sind Ethylen- und Propylen-Kopolymere sowie Polymere anderer Olefine wie etwa Propylen und Buten und auch die bewährten Polyisobutylene. Darüber hinaus können auch Homopolymere und Kopolymere von C_6 und höheren Alpha-Olefinen vorteilhaft genutzt werden.

Derartige Kohlenwasserstoff-Polymere schließen auch Olefinpolymere wie etwa ataktisches Polypropylen, hydrierte Polymere und Kopolymere sowie Styren-Terpolymere beispielsweise mit Isopren und/oder Butadien ein. Das Polymer kann hinsichtlich seines Molekulargewichtes z. B. durch Mastikation, Extrusion, Oxidation oder thermale Degradation zerlegt werden, und es kann oxidiert werden und Sauerstoff enthalten. Ebenso eingeschlossen sind abgeleitete Polymere wie etwa nachträglich anpolymerisierte Ethylen-Propylen-Interpolymere mit einem aktiven Monomer wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, das im weiteren mit einem Alkohol oder einem Amin wie z. B. einem Alkylenpolyamin oder einem Hydroxyamin (siehe z. B. US-PS 4 089 794; 4 160 739, 4 137 185) zur Reaktion gebracht werden kann. Eingeschlossen sind letzt-

lich auch Ethylen- und Propylen-Kopolymere, die mit Stickstoffverbindungen zur Reaktion gebracht oder aufpolymerisiert wurden, wie dies in den US-PS 4 068 056; 4 068 058; 4 146 489 dargelegt ist. Das öllösliche Polymer kann letztlich auch ein Viskositätsindex-Verbesserer sein.

Die von uns bevorzugten Kohlenwasserstoff-Polymere sind Ethylen-Kopolymere mit Gehalten von 15 bis 90 Gewichtsprozent Ethylen (vorzugsweise 30 bis 80 Gewichtsprozent Ethylen) und 10 bis 85 Gewichtsprozent (vorzugsweise 20 bis 70 Gewichtsprozent eines oder mehrerer C_3- bis C_{28}- (vorzugsweise C_3- bis C_{18}-, noch besser C_3- bis C_8-) Alphy-Olefine. Vorteilhafter-, wenngleich nicht notwendigerweise besitzen diese Kopolymere einen Kristallinitätsgrad - ermittelt über Röntgenstrahlen- und Differential-Raster-Kalorimetrie - von weniger als 25 Gewichtsprozent. Ethylen- und Propylen-Kopolymere werden am meisten bevorzugt. Andere anstatt von Propylen zur Kopolymer-Bildung oder in Kombination mit Ethylen und Propylen zur Bildung eines Terpolymers, Tetrapolymers usw. geeignete Alpha-Olefine umfassen 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten, 1-Nonen, 1-Dezen usw.; ebenso darunter zählen verzweigtkettige Alpha-Olefine wie etwa 4-Methylen-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 5-Methylpenten-1, 4,4-Dimethyl-1-penten, 6-Methylhepten-1- usw. sowie deren Gemische.

Ebenso verwendbar sind Ethylen-Terpolymere, -Tetrapolymere usw., das bereits genannte C_3- bis C_{28}-Alpha-Olefin, ein nichtkonjugiertes Diolefin oder Mischungen derartiger Diolefine. Die Menge des nichtkonjugierten Diolefins - gemessen an der Gesamtmenge des vorhandenen Ethylens und Alpha-Olefins - variiert zwischen 0,5 bis 20 Mol-%, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 7 Mol-%.

Repräsentative Beispiele für nichtkonjugierte Diene, die als drittes Monomer im Terpolymer genutzt werden können, sind

a) geradkettige azyklische Diene wie 1,4-Hexadien; 1,5-Heptadien, 1,6-Oktadien,

b) verzweigtkettige azyklische Diene wie 5-Methyl-1,4-hexadien; 3,7-Dimethyl-1,6-oktadien; 3,7-Dimethyl-1,7-oktadien und die gemischten Isomere von Dihydro-Myrzen und Dihydro-Zymol,

c) alizyklische Einzelringdiene wie 1,4-Zyklohexadien; 1,5-Zyklooktadien; 1,5-Zyklo-dodekadien, 4-Vinyl-zyklohexen; 1-Allyl, 4-Isopropyliden-zyklohexan; 3-Allyl-zyklopenten; 4-Allyl-zyklohexen und 1-Isopropenyl-4-(4-butenyl)zyklohexan,

d) azyklische Multi-Einzelringdiene wie 4,4'-Dizyklopentenyl und 4,4'-Dizyklohexenyldiene,

e) azyklische kondensierte und überbrückte Multi-Ringdiene wie etwa Tetrahydroinden; Methyltetrahydroinden; Dizyklopentadien; Bizyklo(2.2.1)hepta 2,5-dien; Alkyl, Alkenyl, Alkyliden, Zykloalkenyl und Zykloalkylidennorbornene wie etwa Ethylnorbornen; 5-Methylen-6-methyl-2-norbornen; 5-Methylen-6,6-dimethyl-2-norbornen; 5-Propenyl-2-norbornen; 5-(3-Zyklopentenyl)-2-norbornen und 5-Zyklohexyliden-2-norbornen; Norbornadien usw.

Von den oben genannten Verbindungen sind als besonders geeignete Di-olefine zu nennen: Zyklopentadien, 2-Methylen-5-norbornen, nichtkonjugiertes Hexadien oder irgend ein anderes alizyklisches oder aliphatisches nichtkonjugiertes Di-olefin mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen pro Molekül wie etwa 2-Methyl- oder Ethylnorbornadien, 2,4-Dimethyl-2-oktadien,

3-(2-Methyl-1-propen)zyklopenten, Ethylidennorbornen usw.

Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gebräuchlichen Terpolymere, Tetrapolymere usw. enthalten vorzugsweise mindestens 30 Mol% - möglichst aber nicht mehr als 85 Mol-% - Ethylen; zwischen etwa 15 und etwa 70 Mol-% eines höheren Alpha-Olefins oder deren Gemisch, vorzugsweise Propylen sowie zwischen 1 und 20 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 Mol-% eines nichtkonjugierten Diens oder deren Gemisch.

Insbesondere bevorzugt werden Polymere von etwa 40 bis 70 Mol-% Ethylen, 20 bis 58 Mol-% eines höheren Monoolefins und 20 bis 10 Mol% Dien. Auf Gewichtsbasis bezogen wird das Dien im allgemeinen mindestens 2 oder 3 Gewichtsprozent des gesamten Terpolymers ausmachen.

Polyisobutylene können leicht nach bekannter Weise gemäß US-PS 2 084 501 hergestellt werden, indem das Isoolefin, z. B. Isobutylen, unter Anwendung eines geeigneten Friedel-Crafts-Katalysators wie z. B. Borfluorid, Aluminiumchlorid usw. bei Temperaturen von beträchtlich unter 0 °C - etwa -40 °C - polymerisiert wird. Derartige Polyisobutylene können auch gemäß US-PS 2 543 095 mit einem höheren geradkettigen Alpha-Olefin von 6 bis 20 Kohlenstoffatomen polymerisiert werden, wobei das dort genannte Polymer etwa 75 bis 99 Volumenprozent Isobutylen und etwa 1 bis 25 Volumenprozent eines höheren normalen Alpha-Olefins von 6 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.

Derartige Ethylen-Kopolymere - diese Bezeichnung umschließt Terpolymere, Tetrapolymere usw. - können unter Nutzung der wohlbekannten Ziegler-Natta-Katalysatorzusammensetzungen, wie sie in der GB-PS 1 397 994 beschrieben sind, hergestellt werden.

Eine derartige Polymerisation zur Erzeugung der Ethylen-Kopolymere kann herbeigeführt werden, indem 0,1 bis 15, also z. B. 5 Teile Ethylen, 0,05 bis 10 - also z. B. 2,5 Teile - des genannten höheren Alpha-Olefins (im wesentlichen Propylen) und 10 bis 10 000 Teile Wasserstoff pro 1 000 000 Teile Ethylen in 100 Teilen eines reaktionsschwachen flüssigen Lösungsmittels eingebracht werden, wobei letzteres a) 0,0017 bis 0,017 (z. B. 0,0086) Teile eines Übergangsmetall-Hauptkatalysators (z. B. $VOCl_3$) und b) 0,0084 bis 0,084 (z. B. 0,042) Teile eines Kokatalysators - z. B. $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ - enthalten muß.

Alle Mengenangaben sind als Gewichtsteile zu verstehen. Die Polymerisation findet bei einer Temperatur von etwa 25 °C und einem Druck von 4,2 at (60 psig) über eine zum Vollzug der optimalen Konversion ausreichende Zeit, also etwa 15 bis 30 min, statt.

Andere geeignete Kohlenwasserstoffpolymere können aus Styren oder substituierten Styrenen wie etwa alkyliertem oder halogeniertem Styren bereitet werden. Die Alkylgruppe im alkylierten Styren, als Substituent auf dem aromatischen Ring oder auf einem Alpha-Kohlenstoffatom auftretend, kann 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise aber 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Diese Monomere vom Styren-Typ können mit geeigneten konjugierten Dien-Monomeren einschließlich Butadien und alkyl-substituiertem Butadien usw. kopolymerisiert werden, wobei der Alkylsubstituent 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatome enthält. Somit können, zusätzlich zum Butadien, auch Isopren, Piperylen und 2,3-Dimethylbutadien als Dien-Monomer verwendet werden. Zwei oder mehr unterschiedliche Monomere vom Styren-Typ wie auch zwei oder mehrere differente konjugierte Dien-Monomere können zur Bildung von Interpolymeren polymerisiert werden. Noch andere

brauchbare Polymere werden ohne Styren und nur von aliphatischen und konjugierten Dienen mit gewöhnlich 4 bis 6 Kohlenstoffatomen abgeleitet; am brauchbarsten ist hierbei Butadien. Beispiele hierfür sind Homopolymere von 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 1,3-Dimethyl-butadien sowie Kopolymere aus mindestens zwei dieser konjugierten Diene und schließlich Kopolymere der letztgenannten mit Styren, wobei diese Homopolymere und Kopolymere hydriert worden sind. Die vorher erwähnten Polymere mit ausgeprägter Ungesättigheit werden vorteilhafterweise vollständig hydriert, um die gesamte olefinische Ungesättigtheit dauerhaft zu beseitigen, wenngleich auch in bestimmten Situationen eine nur partielle Sättigung der aromatischen Ungesättigtheit vorgenommen wird. Diese Interpolymere werden durch herkömmliche Polymerisationstechniken erzeugt, d. h. durch Bildung von Interpolymeren mit einem kontrollierten Typ der sterischen Anordnung der polymerisierten Monomere - z. B. zufällige Anordnung, Block, konische Anordnung usw. Die Hydrierung des Interpolymers erfolgt unter Nutzung konventioneller Hydrationsvorgänge.

Eine gesonderte Unterklasse der Klasse B stellen jene oben beschriebenen Kohlenwasserstoffpolymere dar, denen polare Gruppen beispielsweise durch Aufpolymerisieren von Maleinsäureanhydrid (als Folge einer Amination) oder durch Phosphor-Sulfurisation angefügt wurden. Desgleichen kann es sich um sulfonierte, phosphorierte, oxidierte, halogenierte (z. B. chlorierte oder bromierte), epoxidierte, chlorsulfonierte, hydroxylierte oder mit anderen Monomeren wie etwa Vinylpyridin usw. ergänzte Kohlenwasserstoffpolymere handeln.

Die polare Verbindung (C) ist von (A) und (B) verschieden, grundsätzlich monomerisch und kann ionisch oder nichtionisch sein. Die Verbindung soll die Agglomeration der Paraffin-

kristalle nachhaltig dadurch hemmen, daß die Verbindung durch ihre Kohlenwasserstoffanteile an die Kristallebenen adsorbiert wird.

Geeignete polare Verbindungen der Klasse "C" können sowohl nichtionisch als auch ionisch sein; im Falle ionischer Verbindungen kann es sich um Kombinationen mono- oder polyfunktionaler Anionen und Kationen handeln.

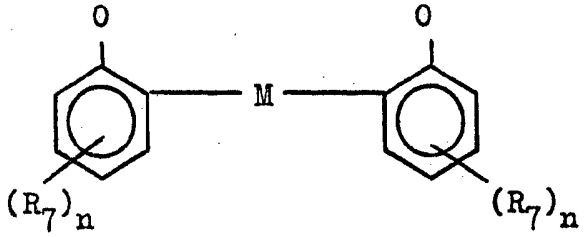
Monofunktionale öllösliche ionische und nichtionische Verbindungen können durch die Formel R_5X, Salze können durch die Formel $R_5X\ ZR_6$ dargestellt werden, wobei R_5 einer Öl löslichmachenden Gruppe und X der polaren Gruppe entspricht. R_5 kann eine oder mehrere substituierte oder nichtsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen sein; R_5 kann aliphatisch, zykloaliphatisch oder aromatisch sein, vorzugsweise ist es ein Alkyl, Alkaryl oder Alkenyl; nach Möglichkeit sollte R_5 gesättigt sein. R_5 sollte vorteilhafterweise eine Gesamtanzahl von 8 bis 150 Kohlenstoffatomen enthalten.

Ist die Verbindung RX nichtionisch, dann bevorzugen wir einen Kohlenstoffgehalt von RX zwischen 14 und 60, noch günstiger sind 16 bis 40 Kohlenstoffatome. Handelt es sich bei R_5X um ein Anion, dann sollte R_5 8 bis 150 Kohlenstoffatome, besser noch 12 bis 50, am besten aber 14 bis 40 Kohlenstoffatome enthalten. Insbesondere legen wir Wert auf die Tatsache, daß die Alkylgruppen 1 bis 35, noch besser aber 12 bis 30 Kohlenstoffatome, enthalten. Setzt sich R_5 aus Alkylgruppen zusammen, dann sollten diese geradkettig sein. Im alternativen Fall kann R_5 eine alkyloxylierte Kette sein.

Beispiele für geeignete polare Gruppen X umfassen das Karboxylat COO^-, die Sulfonat SO_3^--Gruppe, die Sulfat OSO_3^--Gruppe, die Phosphat $O_2PO_2^-$-Gruppe, die Phenolat PhO^--

Gruppe und die Borat O_2BO^--Gruppe. Somit umfassen die von uns bevorzugten Anionen R_7COO^-, $R_7SO_3^-$, $R_7OSO_3^-$; $(R_7O)_2PO_2^-$; R_7PhO^- und $(R_7O)_2BO^-$, wobei R_7 die Öl löslich machende Kohlenwasserstoffgruppe darstellt, der Gesamt-Kohlenstoffatomgehalt von R_7 hält sich in den weiter oben für R_5 beschriebenen Grenzen.

Wenn es sich bei dem Anion um ein Sulfonat handelt, dann bevorzugen wir die Verwendung eines Alkarylsulfonates, welches eines der wohlbekannten neutralen oder basischen Sulfonate sein kann. Ist das Anion ein Phenolat, dann bevorzugen wir eine von Alkylphenol oder überbrückten Phenolen einschließlich jener der allgemeinen Formel



abgeleitete Fassung; bei letzterer stellt M eine verbindende Gruppe von ein oder mehreren (z. B. 1 bis 4) Kohlenstoff- oder Schwefelatomen dar, R_7 entspricht der weiter oben gegebenen Beschreibung. Auch hier kann das verwendete Phenolat eine der wohlbekannten neutralen oder basischen Verbindungen sein.

Wenn das Anion ein Borat, Sulfat oder Phosphat ist, dann kann R_7 alternativ aus alkolylierten Ketten bestehen. Beispiele für derartige Verbindungen im Falle der Sulfate beinhalten die

$$(R_8 - (OCH_2CH_2)_n - O) - \text{Gruppe}$$

sowie im Falle von Phosphaten und Boraten die

$(R_8 - (OCH_2CH_2)_n - O)_2$-Gruppe,

wobei der Gesamt-Kohlenstoffatomgehalt der R_8-Bestandteile dem der weiter oben für R_5 genannten entspricht.

Das Kation für diese Salze ist vorzugsweise ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-alkyl Ammonium- oder Phosphoniumion der Formel

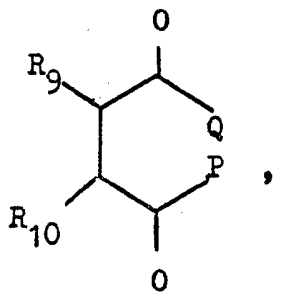
$$T\ R_6ZH_3^+ ;\ (R_6)_2HZ_2^+ ;\ (R_6)_3ZH^+ ;\ (R_6)_4Z^+,$$

wobei R_6 ein Hydrokarbyl und vorzugsweise eine Alkylgruppe ist. Enthält das Kation mehr als eine dieser Gruppen, dann können sie gleichartig oder voneinander verschieden sein, Z steht dann für Stickstoff oder Phosphor. R_6 sollte 4 bis 30, besser noch 14 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; ebenso ist wünschenswert, daß R_6 aus geradkettigen Alkylgruppen besteht.

Beispiele für geeignete Alkylgruppen umschließen Methyl, Ethyl, Propyl, n-Oktyl, n-Dodezyl, n-Tridezyl, C_{13} Oxo, Kokos, hydriertes Talg, Behenyl, Lauryl.

Die R_6-Gruppe kann substituiert sein - beispielsweise durch Hydroxy- oder Aminogruppen (wie z. B. im Polyamin). In einer anderen Verkörperung kann die Hydrokarbylgruppe des Kations die Eigenschaft der Öl-Löslichmachung beitragen; dies beispielsweise bei den Salzen fettiger Amine wie etwa bei hydriertem Talgamin.

Abkömmlinge von alkylsubstituierten Dikarbonsäuren oder deren Anhydriden können ebenfalls als polare Verbindung verwendet werden. So z. B. Sukzinsäureabkömmlinge der allgemeinen Formel



wobei mindestens einer der R_9- oder R_{10}-Bestandteile eine lange Kette Kohlenstoffatome (z. B. 10 bis 120, vorzugsweise aber 12 bis 100) der Alkyl- oder Alkenylgruppe - also z. B. Polyisobutylen oder Polypropylen - darstellt.

Der andere R_9- oder R_{10}-Bestandteil kann ähnlich beschaffen sein oder auch nur Wasserstoff darstellen. P und Q können einander gleichen oder voneinander verschieden sein, es kann sich um Hydroxy- oder Alkoxy-Gruppen handeln, sie können zusammen auch einen Anhydrid-Ring bilden.

In einer weniger vorzuziehenden Alternative kann das Kation metallisch sein. Dann aber sollte es sich möglichst um ein Alkalimetall wie Natrium bzw. Kalium oder um ein Erdalkalimetall wie etwa Barium, Calcium oder Magnesium handeln.

Obwohl die oben beschriebenen Verbindungen vom ionischen Typ die von uns bevorzugten polaren öllöslichen Verbindungen darstellen, haben wir nichtsdestoweniger herausgefunden, daß polare, nichtionische Verbindungen ebenfalls tauglich sind. So können beispielsweise primäre Amine der Formel R_{11}-NH_2, sekundäre Amine $(R_{11})_2NH$ und primäre Alkohole R_{11}-OH unter der Voraussetzung verwendet werden, daß sie öllöslich sind. Um letzteres zu erreichen, sollte R_{11} nach Möglichkeit mindestens 8 Kohlenstoffatome enthalten, und darüber hinaus sollte der Kohlenstoffgehalt nach der weiter oben für R_5 angegebenen Weise spezifiziert sein.

Insbesondere Stickstoffverbindungen sind geeignete polare Substanzen für das voneinander Fernhalten der einzelnen Paraffinkristalle durch Hemmung der Paraffinkristall-Agglomeration. Sie sind somit die von uns bevorzugte Komponente (C) der Additiv-Kombinationen. Beispiele für geeignete Verbindungen umfassen öllösliche Ammoniumsalze, Aminsalze und/oder Imide, die im allgemeinen durch Reaktion von mindestens einem molaren Anteil eines Amins mit einem molaren Anteil einer Hydrokarbylsäure oder deren Anhydriden gebildet werden. Die Hydrokarbylsäure muß dabei 1 bis 4 Karbonsäuregruppen aufweisen.

Im Falle von Polykarbonsäuren oder deren Anhydriden können alle Säuregruppen zu Aminosalzen oder Amiden überführt werden; desgleichen können einige der Säuregruppen durch Reaktion mit Hydrokarbylalkoholen verestert werden oder auch unverändert bleiben. Als Beispiel für geeignete Amide gelten jene der Sukzinsäuren, wie dies in der GB-PS 1 140 771 dargelegt ist.

Die Hydrokarbylgruppen der oben beschriebenen Stickstoffverbindungen können gerad- oder verzweigtkettig, gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch, zykloaliphatisch, ein Aryl oder Alkaryl sein. Es handelt sich um lange Ketten von z. B. C_{12} bis C_{40}, vorzugsweise aber C_{14} bis C_{24}. Nichtsdestoweniger können einige kurze Ketten (z. B. C_1 bis C_{11}) dazu gehören, vorausgesetzt, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Verbindung reicht zur erforderlichen Löslichkeit im Heizöldestillat aus. Generell genügt eine Gesamtzahl von 30 bis 300 (z. B. 36 bis 160) Kohlenstoffatomen zur Gewährleistung der Öllöslichkeit, wenngleich die Anzahl der benötigten Kohlenstoffatome in Abhängigkeit vom Polaritätsgrad der Verbindung variiert. Nach Möglichkeit wird die Verbindung auch mindestens ein geradkettiges Alkylsegment von 8 bis 40, vorzugsweise aber 12 bis 30 Kohlenstoffatomen ent-

halten. Dieses geradkettige Alkylsegment kann in einem oder in mehreren der Amine oder Ammoniumionen vorhanden sein; es kann in den Säuren oder im Alkohol (wenn eine Estergruppe ebenfalls vorhanden ist) vorliegen. Notwendigerweise muß mindestens eine Ammoniumsalz-, Aminosalz- oder Amidverknüpfung im Molekül vorhanden sein.

Die Hydrokarbylgruppen können andere Gruppen oder Atome wie etwa Hydroxygruppen, Karbonylgruppen, Estergruppen oder Sauerstoff-, Schwefel- oder Chloratome enthalten.

Die Amine, die mit den Karbonsäuren zur Reaktion gebracht werden können, umfassen primäre, sekundäre, tertiäre, quaternäre, vorzugsweise aber sekundäre Amine. Sollen Amide hergestellt werden, dann werden die primären oder sekundären Amine verwendet.

Zu den Beispielen für primäre Amine gehören n-Dodezylamin, n-Tridezylamin, C_{13} Oxoamin, Kokosamin, Talgamin und Behenylamin. Beispiele für sekundäre Amine schließen Methyllaurylamin, Dodezyl-oktylamin, Kokosmethylamin, Talg-methylamin, Methyl-n-oktylamin, Methyl-n-dodezylamin, Methylbehenylamin und di-hydriertes Talgamin ein.

Als Beispiele für tertiäre Amine sind Kokos-diethylamin, Zyklohexaldiethylamin, Kokos-dimethylamin, Methyl-zertylstearylamin usw., Methyl-ethyl-kokosamin, Methyl-zetylstearylamin usw. zu nennen.

Beispiele für quaternäre Ammoniumkationen oder -salze schließlich umfassen Dimethyl-dizetylammonium ind Dimethyldistearyl-ammoniumchlorid.

Darüber hinaus können auch Amin-Mischungen genutzt werden, wie überhaupt viele aus Naturstoffen abgeleitete Amine

Mischungen darstellen. So sind die vom Kokosnußöl abgeleiteten Kokosamine Gemische von primären Aminen mit geradkettigen Alkylgruppen im Bereich von C_8 bis C_{18}. Ein anderes Beispiel liefert das aus Talgsäuren abgeleitete hydrierte Talgamin. Dieses Amin enthält ein Gemisch aus geradkettigen Alkylgruppen mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen. Hydriertes Talgamin wird besonders bevorzugt.

Die Beispiele für Karbonsäuren oder Karbonsäureanhydride umfassen Ameisensäure, Essigsäure, Hexansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Plamitinsäure, Hydroxystearinsäure, Behensäure, Naphthensäure, Salizylsäure, Linolsäure, Dilinolsäure, Trilinolsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Sikzinsäure, Sukzinsäureanhydrid, die bereits beschriebenen Alkenylsukzinsäureanhydride, Adipinsäure, Glutarsäure, Sebazinsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Malonsäure, Zitrakonsäure, Phthalsäuren (Ortho-, Meta- oder Para-), z. B. Terephthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Zitronensäure, Glukonsäure, Weinsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und Zyklo-hexan-1,2-dikarbonsäure.

Spezifische Beispiele für Alkohole, die ebenfalls mit den Säuren zur Reaktion gebracht werden können, umfassen 1-Tetradekanol, C_{13} bis C_{18}-Oxo-Alkohole (hergestellt aus einer Mischung gekrackter Paraffinolefine), 1-Hexadekanol, 1-Oktadekanol, Behenyl, 1,2-Dihydroxyoktadekan und 1,10-Dihydroxydekan.

Die Amide können in herkömmlicher Weise durch Erhitzen eines primären oder sekundären Amins mit Säure oder Säureanhydrid gewonnen werden. In ähnlicher konventioneller Weise wird der Ester durch Erhitzen des Alkohols und der Polykarbonsäure zwecks partieller Veresterung der Säure oder des Anhydrids zubereitet, so daß eine oder mehrere

Karbongruppen für die Reaktion mit dem Amin zur Bildung des Amids oder Aminosalzes übrigbleiben.

Die Alkyl-Ammoniumsalze werden ebenso herkömmlich durch einfaches Vermischen des Amins (oder Ammoniumhydroxids) mit der Säure oder dem Säureanhydrid oder dem partiellen Ester einer Polykarbonsäure oder dem partiellen Amid einer Polykarbonsäure hergestellt, indem das Gemisch im allgemeinen unter mäßigem Erhitzen (z. B. 60 bis 80 °C) umgerührt wird. Besonders bevorzugt werden Stickstoffverbindungen des oben genannten Typs, die aus Dikarbonsäuren hergestellt werden. Gemischte Aminosalz/Amide werden am meisten bevorzugt; sie werden durch Erhitzen von Maleinsäureanhydrid, Alkenylsukzinsäureanhydrid oder Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid mit einem sekundären Amin, vorzugsweise hydriertem Talgamin bei mäßiger Temperatur (z. B. 60 °C) zubereitet.

Der Zusatz von (C) verringert die Größe der Paraffinkristalle, was wiederum die Paraffin-Absetzrate jener Heizöle vermindern kann, die lediglich die Destillat-Fließfähigkeitsverbesserer enthalten.

Wir sind der Meinung, daß die Anwesenheit derartiger polarer Verbindungen unter herkömmlichen Heizöl-Lagerungsbedingungen wirksam ist; dies vor allem dann, wenn der Brennstoff über längere Zeit bei niedrigen Temperaturen gelagert wird und sich die Lagertemperatur sehr langsam (z. B. etwa 0,3 °C/h) vermindert.

Die Brennstoffdestillate, in denen die Zusatzstoff-Kombinationen der vorliegenden Erfindung besonders nützlich sind, haben ihren Siedebereich im allgemeinen zwischen 120 und 500 °C (z. B. 160 bis 400 °C). Bei den Brennstoffen kann es sich um atmosphärisches Destillat oder um ein Vakuumdestillat, um ein gekracktes Gasöl oder eine Mischung in beliebi-

ger Proportion von direkt herausdestillierten (Straightrum) bzw. thermisch und/oder katalytisch gekrackten Destillaten handeln. Die gebräuchlichsten Erdöldestillate sind Kerosin, Düsentreibstoffe, Dieselöle und Heizöle. Das Heizöl kann entweder ein direkt herausdestilliertes oder ein gespaltenes (gekracktes) Gasöl oder eine Kombination beider sein. Das durch Verwendung der Zusatzstoff-Kombination der vorliegenden Erfindung erleichterte Problem der Fließfähigkeit bei niedrigen Temperaturen tritt am verbreitesten bei Diesel- und Heizölen auf.

Neuerdings besteht die Tendenz, den Endsiedepunkt (FBP) der Destillate zu erhöhen, um die Treibstoffausbeute zu maximieren. Diese Treibstoffe enthalten allerdings längere Kettenparaffine und weisen daher allgemein höhere Trübungspunkte auf. Dies verstärkt wiederum die bei der Behandlung dieser Treibstoffe unter Kältebedingungen auftretenden Probleme und steigert die Notwendigkeit des Einsatzes von fließfähigkeitsverbessernden Zusätzen.

Es hat sich gezeigt, daß die Additiv-Kombination der vorliegenden Erfindung insbesondere für derartige Treib- und Brennstoffe geeignet ist.

Der Begriff "öllöslich" im hier gebrauchten Sinne besagt, daß das Additiv bei Umgebungstemperatur im Treibstoff löslich ist, daß z. B. mindestens 0,1 Masse-% des Additivs im Treibstoff bei 25 °C gelöst vorliegen, wenngleich mindestens ein Teil des Zusatzstoffes nahe dem Trübungspunkt aus der Lösung austritt, um die sich bildenden Paraffinkristalle zu modifizieren.

Ausführungsbeispiel

Hinsichtlich der folgenden Beispiele wird die Erfindung

illustriert, in keiner Weise aber begrenzt.

Bei dem in diesen Beispielen verwendeten Destillatflußverbesserer A1 handelte es sich um ein Konzentrat in einem aromatischen Verdünnungsmittel von etwa 50 Masse-% einer Mischung aus zwei Ethylen-Vinylazetat-Kopolymeren unterschiedlicher Öllöslichkeiten, so daß - in Übereinstimmung mit den Darlegungen der GB-PS 1 374 051 - das eine Polymer primär als Paraffinkristall-Wachstumsstopper und das andere Polymer als Nukleator fungierte. Speziell liegen die beiden Polymere in einem Verhältnis von etwa 75 Masse-% Wachstumsstopper und etwa 25 Masse-% Nukleator vor. Der Paraffinkristall-Wachstumsstopper besteht aus Ethylen und etwa 38 Masse-% Vinylazetat und hat eine durchschnittliche relative Molekularmasse von etwa 1 800 (Dampfdruckosmometrie). Er ist in der eben erwähnten GB PS 1 374 051 als Kopolymer B im Beispiel 1 (Spalte 8, Zeilen 25 bis 35) identifiziert. Der Nukleator besteht aus Ethylen und etwa 16 Masse-% Vinylazetat und weist eine durchschnittliche relative Molekularmasse von etwa 3 000 (Dampfdruckosmometrie) auf. Er ist in der genannten GB-PS 1 374 051 als Kopolymer H (siehe Tabelle 1, Spalten 7 bis 8) identifiziert. Als Destillatflußverbesserer A2 fungierte die Wachstumsstopper-Komponente des selbständig eingesetzten Konzentrates A1.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B1, als Verbesserer des Viskositätsindex (V.I.) von Schmieröl verwendbar, bestand aus einem Ethylen-Propylen-Kopolymer der mittleren relativen Molekularmasse von etwa 35 000 bis 40 000 (gemessen mittels Membranosmometrie), enthielt 44 Masse-% im wesentlichen lineares Ethylen und wurde mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt.

Als polare Verbindungen wurden genutzt:

C1: Ein durch Reagieren von zwei Mol Di-hydriertes Talgamin mit einem Mol Phthalsäureanhydrid erhaltenes Halb-Amid/Halb-Alkyl-Ammoniumsalz.

C2: Das durch Dehydrierung von C1 erzeugte Diamid.

C3: Zitronensäuretriamid, das durch Dehydrieren des Reaktionsproduktes aus 3 Mol dihydriertem Talgamin und einem Mol Zitronensäure gebildet wurde.

Die Treib- und Brennstoffe, in denen die Additive geprüft wurden, sind in der folgenden Tabelle beschrieben.

Treib- bzw. Brennstoff	1	2	3	4
Trübungspunkt, °C (gemessen durch ASTM D-2500)	-3	0	0	-12
Paraffin-Erscheinungspunkt, °C (siehe ASTM D-3117)	-6	-2	-2	
Destillation, °C (ASTM D-86) Siede-Startpunkt, °C	180	170	178	200
20 % Siedepunkt			238	
90 % Siedepunkt			342	
Siede-Endpunkt	365	372	365	346
CFPP, °C (unbehandelt)	-5	-1	-2	

Die Initialreaktion des Öls auf die Additive wurde mit Hilfe des Kälte-Filterverstopfungspunkt-Tests (CFPPT) gemessen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Prüfmethode ist im "Journal of the Institute of Petroleum", Bd. 52, Nr. 510, Juni 1966, S. 173 bis 185, gegeben.

Kurz dargestellt geht es darum, daß eine 40-ml-Probe des zu prüfenden Öls in einem Bad gekühlt wird, das beständig bei etwa -34 °C zu halten ist. Periodisch (bei jedem °C Temperaturabfall, beginnend bei mindestens 2 °C über dem Trübungspunkt) wird das gekühlte Öl hinsichtlich seiner Fließfähigkeit durch ein feinmaschiges Sieb während vorgeschriebener zeitlicher Perioden untersucht. Die Testapparatur besteht aus einer Pipette, deren unteres Ende an einem Filtertrichter befestigt ist, welcher sich seinerseits unter der Oberfläche des zu prüfenden Öls befindet. Quer über den Filtermund ist ein 350-Maschen-Sieb mit definierter Fläche (12 mm Durchmesser) gespannt. Die periodischen Tests werden jeweils dadurch eingeleitet, daß durch Anlegen eines Vakuums an das obere Pipettenende Öl durch das Sieb hindurch und hinauf in die Pipette bis zu einer 20-ml-Öl-Markierung gezogen wird. Nach jeder vollzogenen Passage wird das Öl sofort zur CFPP-Röhre zurückgeleitet. Der Rest wird bei jedem Grad Celsius Temperaturabfall bis zu jenem Zeitpunkt wiederholt, an dem das Öl nicht mehr innerhalb von 60 s in die Pipette gezogen werden kann. Die dabei gemessene Temperatur wird als CFPP-Temperatur festgehalten.

Eine weitere Bestimmung der Additivwirkung wurde unter den Bedingungen einer langsamen, mehr natürlichen Kühlung durchgeführt. Die Leistungen dieser Additive in den beschriebenen Ölen wurden mittels zweier Varianten der Filtersieb-Analyse (FSA) unter verschiedenen Kühlungsbedingungen vorgenommen.

FSA 1

100-g-Proben des Brennstoffes werden in der weiter unten beschriebenen Weise gekühlt. Die Proben werden zwecks Homogenisierung des Paraffins in der Brennstoffsuspension ge-

schüttelt. 40 ml dieser Suspension werden in eine Fließpunkt-Röhre eingefüllt, in welche eine mit einem Filtersieb von ca. 1 cm Kreisdurchmesser und weiter unten beschriebener Maschenweite versehene 20-ml-Pipette mit dem unteren Ende eingebracht wird. Das paraffinös-trübe Öl wird anschließend mit einem Saugdruck von 20 cm Wassersäule durch das Filtersieb in die Pipette gesaugt. Füllt sich die Pipette in weniger als 30 s, dann gilt die Probe als passiert, andernfalls gilt das Analysenergebnis als negativ.

FSA 2

300-g-Proben des Brennstoffes werden in der weiter unten beschriebenen Weise gekühlt. Etwa 20 ml je Probe werden nach dem Kühlen von der Proben-Oberfläche abgesaugt, um eine Beeinflussung des Testergebnisses durch die sich beim Kühlen an der Oberfläche bildenden abnorm großen Paraffinkristalle zu verhindern. Die Probemenge ohne Oberflächenkristalle wird dann zwecks Homogenisierung des Paraffins in der Brennstoffsuspension geschüttelt. Eine Pipette mit Filtersieb ähnlich dem von FSA 1, die ebenfalls mit einem Meßzylinder (250 ml) verbunden ist, wird in die Probe eingetaucht, und dann wird das gesamte Öl unter einem Saugdruck von 30 cm Wassersäule durch den Siebfilter und die Pipette in das Meßglas gesaugt. Die Probe gilt als durchgesetzt, wenn das gesamte Öl innerhalb von 60 s das Filtersieb passiert hat.

Pipetten mit Filtersieben der Maschen-Nummern 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 350 werden verwendet, um die geringste Maschenweite (entspricht der höchsten Maschen-Nr.) zu bestimmen, bei der der Brennstoff noch durchgesetzt werden kann.

Die bei den Prüfungen durchgeführten Kühlungsvarianten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt; die angegebenen Buchstaben werden in den nachstehenden Beispielen zur Beschreibung der dem eigentlichen Fließfähigkeitstest vorausgegangenen Kühlung verwendet.

Kühlungs-test	Kühlungs-rate (°C/h)	Start-Temperatur °C	End-Temperatur °C	Kühlungs-dauer, h
S	1,0	0	-11,5	36
T	1,0	0	-11,5	14
U	0,3	0	-11,5	36
V	1,0	1,5 Zyklus x	- 8,5	0
W	2,5	0	-11,5	60
X	1,0	0	-11,5	10
Y	0,3	0	-11,5	22
Z	1,0	0 Zyklus x	-11,5	2

x Die mit "Zyklus" gekennzeichneten Tests wurden durchgeführt, indem die Ölprobe von der Starttemperatur in 1 °C/h-Schritten bis zur Endtemperatur heruntergekühlt, dort 30 h lang gehalten, anschließend in 2 h auf Starttemperatur gewärmt, dort erneut 5 h lang gehalten und schließlich wiederum in 1 °C/h-Schritten heruntergekühlt wurden.

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele beschreiben die Leistungen der verschiedene Additiv-Packungen enthaltenden Brennstoffe. Obwohl jede Komponente als Lösung in einem reaktionsschwachen Verdünnungsmittel hätte verwendet werden können, handelt es sich bei allen Nummern in den Beispielen 1 bis 5 um die tatsächlichen Additiv-Konzentrationen in ppm aktiver Substanz.

Beispiel 1

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Filtrierfähigkeits-Test FSA 1

Brennstoff 1

Additiv (ppm)			Passierte Maschenweite x				CFPP °C
Fließfähigkeitsverbesserer	Kohlenwasserstoff Polymer	Polare Verbindung					
A2 (100)	-	-	(S)	30	(U)	30	- 6
A3 (300)	-	-	(S)	80	(U)	40	-19
-	B1 (100)	-	(S)	40	(U)	Fehlschlag 20	-10
A2 (100)	B1 (100)	-	(S)	60	(U)	120	-16
A1 (100)	B1 (100)		(T)	80	(U)	40	-20
A1 (200)	-	-	(T)	60	(U)	40	-16
A2 (100)	B1 (100)	C1(100)	(S)	150	(U)	120	-19
A2 (300)	-	-	(S)	120	(U)	60	-14
A1 (100)	B1 (100)	C1(100)	(S)	250	(U)	150	-20

x Die Buchstaben in Klammern verweisen auf das angewendete Kühlverfahren.

Beispiel 2

Mit den unter 10 % Probenanteil erzielte Filtrierfähigkeits-Ergebnisse

Filtrierfähigkeits-Test FSA 1
Kühlungsbedingung V
Brennstoff 1

Additiv (ppm)			Passierte Maschenweite
Fließfähigkeitsverbesserer	Kohlenwasserstoff Polymer	Polare Verbindung	
A2 (207)			30
A2 (69)	B1 (75)	C1 (75)	150
A2 (69)	B1 (75)	C2 (75)	60
A2 (69)	B1 (75)	C3 (75)	60

Beispiel 3

Es wurden verschiedene Kohlenwasserstoff-Polymere in Kombination mit einem Fließfähigkeitsverbesserer (A2) und einer polaren Verbindung (C1) geprüft.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B2 wies eine durchschnittliche relative Molekularmasse von 60 000 bis 65 000 auf und enthielt 44 Masse-% Ethylen. Das Kohlenwasserstoff-Polymer B3 wies eine durchschnittliche relative Molekularmasse von 17 000 bis 20 000 auf und enthielt 44 Masse-% Ethylen. Das Kohlenwasserstoff-Polymer B4 wies eine durchschnittliche relative Molekularmasse von etwa 55 000 auf und enthielt 67 Masse-% Ethylen.

Die Molekularmassen waren mittels Membran-Osmometrie gemessen worden; die Polymere wurden mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren als im wesentlichen linear konfiguriert hergestellt.

Filtrierfähigkeits-Test FSA 1

Brennstoff 1

Additiv (ppm)			Passierte Maschenweite			
Fließfähigkeitsverbesserer	Kohlenwasserstoff Polymer	Polare Verbindung	Kühlungsbedingungen W	X	Y	Z
A2 (125)	-	-	60	20	20	
A2 (250)	-	-	120	40	40	
A2 (175)	B2 (75)	-	350	60	60	
A2 (175)	B1 (75)	-	150	40	40	
A2 (175)	B3 (75)	-	150	40	40	
A2 (175)	B4 (75)	-	120	40	40	
A2 (100)	B2 (50)	C1 (100)	350	120	60	350
A2 (100)	B1 (50)	C1 (100)	350	60	60	200
A2 (100)	B3 (50)	C1 (100)	350	40	40	150
A2 (100)	B4 (50)	C1 (100)	350	40	40	200

Beispiel 4

Auf dem Wege des Vergleichs wurden zwei Kohlenwasserstoff-Polymere niedriger Molekularmasse - B5 und B6 - in Kombination mit dem Fließfähigkeitsverbesserer A2 geprüft.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B5 wies eine durchschnittliche relative Molekularmasse von annähernd 1 500 auf und enthielt 89 Masse-% Ethylen sowie 11 Masse-% Propylen und war mittels

einer über freie Radikale verlaufende Synthese hergestellt worden.

Bei dem Kohlenwasserstoff-Polymer B6 handelte es sich um ein Ethylen-Homopolymer mit einer mittleren relativen Molekularmasse von etwa 1 000 (Polyethylen niedriger Dichte).

Filtrierfähigkeits-Test FSA 2

Kühlungsbedingung X

Brennstoff 1

Additiv (ppm)		Passierte Maschenweite
Fließfähigkeitsverbesserer	Kohlenwasserstoff Polymer	
A2 (100)	-	40
A2 (125)	-	40
A2 (150)	-	80
A2 (100)	B2 (50)	120
A2 (100)	B5 (50)	40
A2 (100)	B6 (50)	40

Beispiel 5

Filtrierfähigkeits-Test FSA 2

Kühlungsbedingung X

Brennstoff 3

Additiv (ppm)		Passierte Maschenweite
Fließfähigkeitsverbesserer	Kohlenwasserstoff Polymer	
A2 (100)	-	40
A2 (200)	-	80
A2 (250)	-	80
A2 (100)	B2 (100)	80
A2 (200)	B2 (50)	120

In diesem Beispiel wurden die einen Fließfähigkeitsverbesserer enthaltenden Brennstoffe mit jenen Brennstoffen verglichen, die den Fließfähigkeitsverbesserer und das Kohlenwasserstoff-Polymer enthielten.

Beispiel 6

Verschiedene Ethylen-Propylen-Kopolymere wurden zu einer Additiv-Grundkombination zur Fließfähigkeitsverbesserung von Dieselöl zusammengestellt und dann in einem mitteldestillierten Dieselöl mit einem Trübungspunkt von -12 °C geprüft. Die Additiv-Grundkombination (BAP) bestand aus 20 Masse-% eines Konzentrates (etwa 55 Masse-% hocharomatisches Naphtha-Öl und etwa 45 Masse-% des oben beschrie-

benen Destillat-Fließfähigkeitsverbesserers A2), 20 Masse-% Schwitzöl, 10 Masse-% der polaren Verbindung C4 und 50 Masse-% Schwerbenzin als Lösungsmittel.

Diese Substanzen werden im folgenden näher beschrieben:

Polare Verbindung C4

Hier handelte es sich um ein Diamid aus einem Mol Maleinsäureanhydrid und zwei Mol Di/hydriertes Talg/amin.

Schwitzöl

Das hier benutzte Schwitzöl wurde als Destillationsstrom einer Ölfraktion im Siedebereich von 370 bis 522 °C - zwischen dem Turbinen-Schmierölstrom und dem Paraffinkuchen enthaltenden Rückstand liegend - erzeugt. Das Schwitzöl stellt ein festes Paraffin dar, enthält 48,6 Masse-% Öl, besitzt eine Dichte (°API) von 0,8853 und eine durchschnittliche relative Molekülmasse (Gel-Permeations-Chromotografie) des Nicht-Öl-Anteiles von 484; 2,35 Masse-% des n-Paraffingehaltes zeigen einen Bereich von 19 bis 28 (vorwiegend 22 bis 28) Kohlenstoffatomen, die mittlere Kohlenstoffatom-Anzahl beträgt 24,9. Hinsichtlich der Balance des Nicht-Öl-Anteiles wurden Iso- und Zykloparaffine von 23 bis 39 Kohlenstoffatomen unterstellt.

Aromatisches Schwerbenzin (HAN)

Dies ist ein Lösungsmittel für die Additiv-Packungen, sein Anilinpunkt liegt bei 24,6 °C, die Dichte (°API) beträgt 0,933, der Siedebereich liegt zwischen 179 und 235 °C; das Lösungsmittel setzt sich aus 4 Masse-% Paraffinen, 6,7 Masse-% Naphthenen, 87,3 % Masse-% aromatischen Verbindungen (z. B. Polyalkylaromaten) und 2,0 Masse-% Olefinen zusammen.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B7 bestand aus einem in Öl verdünnten Konzentrat von etwa 5 Masse-% eines Ethylen-Propylen-Kopolymers, das seinerseits aus etwa 44 Masse-% Ethylen und etwa 56 Masse-% Propylen eines Verdickungs-Wirkungsgrades (T.E.) von 5 bestand.

Der Verdickungs-Wirkungsgrad ist das Verhältnis jener Masse-% Polyisobutylen (20 000 Staudinger Molekülmasse), die zum Verdicken eines Bezugsöls auf eine Viskosität von 12,4 Zentistokes (cs) bei 210 °F erforderlich sind, zu den Masse-% Ethylen-Propylen-Kopolymer, die zum Verdicken des Bezugsöls auf die gleiche Viskosität benötigt werden.

Als Bezugsöl diente LP Solvent 150N - ein schwachfließender lösungsmittelraffinierte Midocontinent Kohlenwasserstoff-Schmierölausgangsstoff mit einer Viskosität von 150 bis 160 SUS bei 100 °F, einem Viskositätsindex von 105 und einem Fließpunkt bei etwa 0 °F.

Basierend auf einem Verdickungs-Wirkungsgrad von 5 wird die mittlere relative Molekülmasse des Ethylen-Propylen-Kopolymere auf mindestens 100 000 geschätzt.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B8 bestand aus einem Polymer von etwa 44 Masse-% Ethylen und etwa 56 Masse-% Propylen, der Verdickungs-Wirkungsgrad betrug 1,4, die mittlere relative Molekülmasse bewegte sich im Bereich von etwa 17 000 bis 20 000; das Polymer wurde mit 13,6 Masse-% in einer Öllösung verwendet.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B9 bestand aus etwa 67 Masse-% Ethylen und etwa 23 Masse-% Propylen mit einem Verdickungs-Wirkungsgrad von etwa 2,8 und einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von etwa 55 000; das Polymer wurde mit 6,9 Masse-% in Öl gelöst verwendet.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B10 bestand aus einem Ölkonzentrat von etwa 3,4 Masse-% Kohlenwasserstoff-Polymer B8 und 4,0 Masse-% Kohlenwasserstoff-Polymer B10.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B11 war ein Ethylen-Propylen-Kopolymer von etwa 44 Masse-% Ethylen und etwa 56 Masse-% Propylen mit einem Verdickungs-Wirkungsgrad von etwa 2,8 und einer mittleren relativen Molekülmasse von 60 000 bis 65 000, es wurde mit 8,3 Masse-% in Öl gelöst angewendet.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B12 bestand aus einem Polyisobutylen mit einem Verdickungs-Wirkungsgrad von 1 und einer Staudinger-Molekülmasse von etwa 18 000; es wurde mit 20 Masse-% in Öl gelöst angewendet.

Das Kohlenwasserstoff-Polymer B13 bestand aus einem Polyisobutylen mit einem Verdickungs-Wirkungsgrad von 0,6 und einer Staudinger-Molekülmasse von etwa 10 500; es wurde mit 35 Masse-% in Öl gelöst angewendet.

Alle oben genannten Ethylen-Propylen-Kopolymere waren durch eine Ziegler-Natta-Synthese hergestellt worden und wiesen ein $\bar{M}w/\bar{M}n$-Verhältnis von weniger als 4 auf. Zur Bestimmung der Molekülmassen dieser im wesentlichen linearen Polymere wurde die Membran-Osmometrie genutzt.

Der mitteldestillierte Dieseltreibstoff wurde entweder mit 2 000 ppm oder mit 1 200 ppm (Massenanteile auf der Basis der Dieselölmenge) der Grund-Additiv-Packung (bestehend aus dem Ethylen-vinylazetat-Kopolymer, dem Schwitzöl und dem Diamid) behandelt; ferner wurden variierende Mengen der oben beschriebenen Kohlenwasserstoff-Polymere B6 bis B12 zugesetzt. Die so erhaltenen Zusammensetzungen wurden in einem Kälte-Fließtest (LTFT) in folgender Weise geprüft:

200 cc der behandelten Ölzusammensetzung wurden von Umgebungstemperatur auf etwa 30 °F (-1 °C) heruntergekühlt, dann mit einer Rate von 2 °F (-16 °C/h) weiter bis auf 0 °F (-18 °C) heruntergekühlt und anschließend durch ein 17-Mikron-Maschensieb unter 15,24 cm Quecksilber-Vakuum hindurchgefiltert. Die für das Passieren der Probe durch das Sieb erforderliche Anzahl Sekunden wie auch die Menge der durchgesetzten Substanz (in ml) werden gemessen. Wurde die Probe in 60 oder weniger Sekunden durchgesetzt, dann galt der Test als erfüllt (P); wurden mehr als 60 s benötigt, dann galt der Test als nicht erfüllt (F).

Die geprüften Zusammensetzungen und die Prüfergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Lauf	PPM Additiv	LTFT bei 0 °F (-18 °C) Zeit s	P/F	gemessene ml	% Verbesserung in BAP
1	2 000 BAP	36,7	P	195	-
2	2 000 BAP + 400 B7	33,7	P	195	8
3	2 000 BAP + 400 B8	32,7	P	195	12
4	1 200 BAP	47,0	P	195	-
5	1 200 BAP + 400 B7	30,1	P	195	56
6	1 200 BAP + 400 B8	29,8	P	195	51
7	2 000 BAP	60,0	F	135	- 68
	+ 400 B9	184,0	F	195	
8	1 200 BAP + 400 B10	56,9	P	195	- 18
9	1 200 BAP + 400 B11	35,8	P	195	31
10	1 200 BAP + 400 B12	35,6	P	200	32
11	1 200 BAP + 400 B13	36,8	P	200	27
12	1 200 BAP	60,0	F	145	- 56
	+ 25 B11	100,0	F	195	
13	1 200 BAP	60,0	F	170	- 30
	+ 25 B13	66,9	F	195	
14	800 A2 400 C4 400 B7	46,5	P	190	-
15	500 A2 250 C4 400 B7	39,2	P	195	
16	500 A2 400 B7	60,0	F	0	-
17	800 Petrolat 400 B7	60,0	F	0	-

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, bewirkten die verwendeten Ethylen-Kopolymere in den Läufen 2 und 3 eine Verkürzung der Sieb-Durchlaufzeit, die prozentuale Verbesserung gegenüber dem alleinigen Zusatz der Basis-Additiv-Packung (BAP) wird mit 8 und 12 % angegeben. In Lauf 4 war die BAP-Menge auf 1 200 ppm reduziert worden. Der niedrige Ethylen-Gehalt der Kopolymere B7 und B8 der Läufe 5 und 6 bewirkte beträchtliche Steigerungen der Durchflußrate des behandelten Öls durch das Feinsieb. Lauf 7 zeigt, daß der Einsatz des stark ethylenhaltigen Polymers B9 eine durchaus negative Wirkung in zwei LTFT-Tests ausübte, indem die Durchflußzeit des Öls durch das Sieb verlängert wurde. Ähnliche Ergebnisse sind in Lauf 8 zu erkennen. Lauf 9 verdeutlicht ein weiteres Beispiel für den Einsatz des niedrigen Ethylen-Kopolymers zur Steigerung der Sieb-Durchflußrate. Die Läufe 10 und 11 demonstrieren die Wirksamkeit eines Polyisobutylen-Polymers. Im Falle der Läufe 12 und 13 war die Menge des Polymerkonzentrates auf 25 ppm reduziert worden, was bedeutet, daß dem Öl - auf Wirkstoffbasis bezogen - tatsächlich nut etwa 3 ppm aktiver Wirkstoff zugesetzt worden waren. Hier bewirkte die zugesetzte geringe Polymermenge eine Zunahme der Durchflußzeit durch den Filter und damit die Nichterfüllung der Testbedingungen, woraus hervorgeht, daß es zumindest bei der zu testenden Zusammensetzung einer Polymer-Schwellenmenge bedurfte, um befriedigende Resultate zu erzielen.

Lauf 14 wurde mit 88 ppm des oben beschriebenen Ölkonzentrates des Additivs A2, 400 ppm der Substanz C4 und 400 ppm des Ölkonzentrates des Kohlenwasserstoff-Polymers B7 behandelt. Lauf 15 war mit den gleichen Bestandteilen, allerdings in anderen Mengenverhältnissen, beschickt worden; in Lauf 16 kamen lediglich das Diamid und das Kohlenwasserstoff-Polymer zur Anwendung; Lauf 17 enthielt das Fließ-

fähigkeitsverbesserer-Konzentrat A2 und das Kohlenwasserstoff-Polymer B7; in Lauf 18 schließlich wurden 800 Teile eines Petrolats, nämlich Schwitzöl, verwendet.

Alle in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Kohlenwasserstoff-Polymere B7 bis B11 wurden in Form von Konzentraten eingesetzt, in Lauf 2 beispielsweise wurden 400 ppm des Polymers B7 und 200 ppm des eigentlichen Kopolymers verwendet.

Grundsätzlich sind die als Schmieröl-Viskositätsindex-Verbesserer geeigneten Kohlenwasserstoff-Polymere von durchschnittlichen relativen Molekülmassen zwischen 10^4 und 250 000 (wie etwa B1 bis B4 und B7 bis B13) als B-Komponenten besonders vorteilhaft einsetzbar.

Erfindungsanspruch

1. Mitteldestillatheizöl, gekennzeichnet dadurch, daß es als Fließfähigkeitsverbesserer eine Additivkombination mit den Bestandteilen (A), (B) und (C) enthält, wobei

   (A) eine Zusammensetzung eines Destillat-Fließfähigkeitsverbesserers auf Basis eines Paraffinkristall-Wachstumsstoppers und gegebenenfalls eines Kristallisationskernbildners, vorzugsweise eines Ethylenhomo- oder -kopolymers oder eines hydrierten Polybutadiens ist,

   (B) ein Kohlenwasserstoffpolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer als 10^3 oder eines seiner Derivate ist und

   (C) eine polare, öllösliche Verbindung ist, die sich von (A) und (B) unterscheidet und der allgemeinen Formel RX entspricht.

2. Destillatheizöl nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Bestandteil (A) das Ethylen-Gerüstpolymer ein Kopolymer mit 4 bis 20 Molen Ethylen und einem Molanteil Vinylacetat ist, wobei es ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 6000 aufweist.

3. Destillatheizöl nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohlenwasserstoffpolymer ein Olefinkopolymer mit zwei oder mehr C_2- bis C_{30}-Olefinen ist, wobei das Kopolymer ein Molekulargewicht größer als 10 000 aufweist.

4. Destillatheizöl nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohlenwasserstoff-Polymer ein Kopolymer aus

Ethylen und Propylen ist, welches als Verbesserer des Viskositätsindexes für Schmieröl eingesetzt wird.

5. Destillatheizöl nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohlenwasserstoff-Polymer Polyisobutylen ist.

6. Destillatheizöl nach Punkt 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, daß die polare öllösliche Verbindung eine öllösliche Stickstoffverbindung ist, die insgesamt 30 bis 300 Kohlenstoffatome enthält und mindestens ein geradkettiges Alkylsegment mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen enthält und aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Aminsalzen und/oder Amiden der Hydrocarbyl-Karbonsäuren oder Anhydriden mit 1 bis 4 Karbonylgruppen ausgewählt wird.

7. Destillatheizöl nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Stickstoffverbindung (C) Phthalsäure oder ein Phthalsäureanhydrid ist, welches mit sekundären Alkylaminen umgesetzt wird, die Alkylgruppen mit im wesentlichen von 14 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen.

8. Destillatheizöl nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Stickstoffverbindung Zitronensäure ist, die mit einem sekundären Alkylamin umgesetzt wird, das Alkylgruppen mit im wesentlichen von 14 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist.

9. Destillatheizöl nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Stickstoffverbindung das Reaktionsprodukt eines Maleinsäureanhydrids und eines sekundären Alkylamins ist, das Alkylgruppen mit im wesentlichen von 14 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist.