



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315564**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 08 F 210/02, C 10 L 1/22

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19961334	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.09.23, PCT/EP94/03179
(22) Inng. dag	1996.04.01	(85) Videreføringsdag	1996.04.01
(24) Løpedag	1994.09.23	(30) Prioritet	1993.10.02, DE, 4333680
(41) Alm. tilgj.	1996.04.01		1993.12.06, DE, 4341528
(45) Meddelt dato	2003.09.22		1993.12.08, DE, 4341765

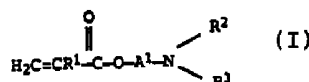
(71) Patenthaver	BASF AG, Carl-Bosch-Strasse 36, D-67056 Ludwigshafen, DE
(72) Oppfinner	Hans-Joachim Müller, D-67269 Grünstadt, DE Bernard Wenderoth, D-69488 Birkenau, DE Albin Berger, D-67273 Weisenheim, DE Dieter Littmann, D-68167 Mannheim, DE Roger Klimesch, D-64665 Alsbach-Hähnlein, DE Knut Oppenländer, D-67061 Ludwigshafen, DE Bernard Lothar Marczinke, D-67346 Speyer, DE Thomas Rühl, D-67227 Frankenthal, DE Marc Heider, D-67433 Neustadt, DE
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Kopolymerisater på etylenbasis og anvendelse av disse som flytforbedrere for jordolje-mellomdestillater**

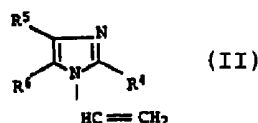
(56) Anførte publikasjoner EP B 340975, EP B 276111, US 3627838

(57) Sammendrag

Etylenbaserte kopolymerisater egnet som flytforbedrere for jordolje-mellomdestillater er oppbygget av a) 50 til 94 vekt % etylen, b) 3 til 30 vekt % av én eller flere vinylestere av C₂-C₆-monokarboksylyrer, c) 3 til 20 vekt % av ett eller flere aminoalkylenakrylater med den



generelle formel (I), hvor R¹ står for hydrogen eller metyl, hvor restene R² og R³ kan være like eller forskjellige, og står for hydrogen eller en C₁-C₆-alkylrest, og A¹ er en rettkjedet eller forgrenet C₂-C₁₀-alkylenrest, og d) 0 til 10 vekt % av én eller flere monomerer som er kopolymeriserbare med monomerene a) til c), idet slike kopolymerisater er utelukket hvor monomeren b) er vinylacetat og som har en midlere molekylvekt (tall-midlere) fra 5 000 til 50 000, eller av a') 50 til 95,5 vekt % etylen, b') 4 til 30 vekt % av én eller flere vinyl- estere av C₂-C₆-monokarboksylyrer, c') 0,5 til 20 vekt % av én eller flere vinylimidazolier med den



generelle formel (II), hvor restene R⁴, R⁵ og R⁶ kan være like eller forskjellige, og er hydrogen eller en C₁-C₆-alkylrest, eller 0,5 til 20 vekt % av én eller flere aminoalkylinvinyleter med den generelle formel (III) R⁷R⁸N-A²-O-CR⁹=CR¹⁰R¹¹ hvor substituentene har betydningen: R⁷, R⁸: C₁-C₆-alkyl R⁹, R¹⁰, R¹¹: hydrogen eller C₁-C₆-alkyl, A²: C₂-C₆-alkylen, og d,) 0 til 10 vekt % av én eller flere monomerer, som er kopolymeriserbare med monomerene a') til c'); anvendelse av disse kopolymerisater som flytforbedrere for jordolje-mellomdestillater, samt jordolje-destillater som inneholder disse kopolymerisater.

Foreliggende oppfinnelse angår nye kopolymerisater på etylenbasis, anvendelse av disse, samt i og for seg kjente kopolymerisater som flytforbedrere i jordolje-mellomdestillater og videre jordolje-mellomdestillater som inneholder disse kopolymerisater.

5 Mellomdestillater, så som gassoljer, dieseloljer eller fyringsoljer, som utvinnes ved destillasjon av jordoljer, har forskjellige innhold av paraffiner alt etter jordoljens opprinnelse. Ved lavere temperaturer utskilles faste paraffiner (sløringspunkt eller cloud point, CP). Ved ytterligere avkjøling danner de plateformede n-paraffinkrystaller en "korthusstruktur" og mellomdestillatet stivner,
10 selv om den overveiende del av mellomdestillatet ennå er flytende. På grunn av de utfelte n-paraffiner i temperaturområdet mellom sløringspunkt og hellepunkt (pour point) påvirkes flyteevnen for jordoljedestillat-brennstoffer i betydelig grad. Paraffinene tilstopper filtre og forårsaker ujevn eller fullstendig avbrutt tilførsel av brennstoff til forbrenningsaggregatene. Lignende forstyrrelser opptrer ved
15 fyringsoljer.

Det har lenge vært kjent at paraffinenes krystallvekst i jordoljemellomdestillat-brennstoffer og drivstoffer kan modifiseres ved hjelp av egnede tilsetninger. Additiver med god virkning forhindrer på den ene side at mellomdestillater danner slike korthus-strukturer og allerede blir faste ved temperaturer
20 som er noen grader Celsius under den temperatur hvor de første paraffinkrystaller krystalliserer ut, og danner på den andre side fine, godt krystalliserte, separate paraffinkrystaller, som passerer filtre i motorkjøretøyer og varmeanlegg eller i det minste danner en filterkake som slipper igjennom den flytende del av mellomdestillatene slik at det sikres drift uten forstyrrelser.

25 Som flytforbedrere har det i lang tid vært anvendt etylen/vinylkarboksylat-kopolymerer, slik de f.eks. er kjent fra US-A 3 048 479 og US-A 3 627 838.

En ulempe ved disse additiver er det faktum at de utfelte paraffinkrystaller på grunn av den høyere tetthet i forhold til den flytende del er tilbøyelige til i stadig større grad å avsette seg på beholderens bunn ved lagring. På
30 denne måte danner det seg i den øvre beholderdel en homogen paraffinfattig fase og på bunnen et tofase-skikt som er rikt på paraffiner. Ettersom mineralolje-forhandleren trekker ut mellomdestillatene stort sett litt over beholderbunnen i kjøretøytanker og også i lager-leveringstanker, er det fare for at den

høye konsentrasjon av faste paraffiner fører til forstoppelser i filteret og i dose-
ringsinnretninger. Denne fare blir større desto lavere lagertemperaturen er i
forhold til utskillingstemperaturen for paraffinene, ettersom den utskilte paraffin-
mengde er en funksjon av temperaturen og stiger med synkende temperatur.

5 I JP-A 83/80386 beskrives flytforbedrere av etylen, vinylacetat og N-vinyl-
2-pyrrolidon, som imidlertid i praksis ikke i alle tilfeller fører til tilfredsstillende re-
sultater, ettersom de jordoljefraksjoner som skal behandles alt etter sin opp-
rinnelse kan være svært forskjellige i sammensetning. Ifølge EP-A 405 270 kan
virkningen av de i den japanske patentsøknad beskrevne terpolymerisater for-
10 bedres ved blanding med etylen/vinylacetat-kopolymerisat. Tilsetningen av flere
polymerisater til jordolje-mellomdestillatene innebærer imidlertid høyere tekniske
kostnader.

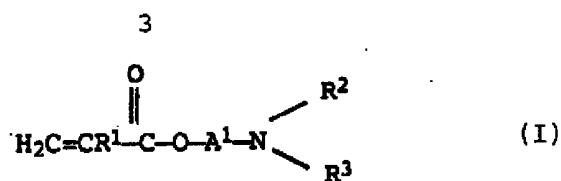
Fra US-A 2 787 459 er det kjent kopolymerisater av monomerer som har
et basis-nitrogenatom, så som aminoalkylakrylater, og de monomerer som ikke
15 har noen amingruppe, men en hydrokarbonrest med 8 til 18 C-atomer. De tjener
til dispergering av slam, slik det kan falle ut av brennstoffolje.

EP-A 340 975 beskriver kopolymerisater av etylen og aminoalkyl-
akrylater, som kan inneholder inntil 20 vekt% vinylacetat og som oppviser en
midlere molekylvekt (tallmidlere) fra 5000 til 50 000. Kopolymerisatene finner
20 anvendelse for reduksjon av metallioner i vandig løsning.

Opgaven var å stille til disposisjon kopolymerisater som sikrer flyte-
evnen for jordolje-mellomdestillater ved lav temperatur, og som har en slik
dispergeringsvirkning at de forsinker avsetningen av utskilte paraffiner eller for-
hindrer en slik avsetning. Flytforbedrerne bør oppvise sin virkning uavhengig av
25 jordolje-mellomdestillatenes sammensetning.

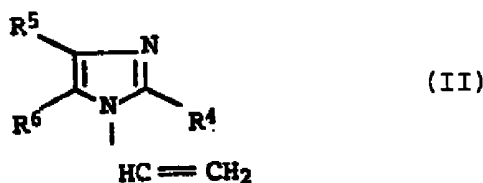
I samsvar med dette ble det funnet kopolymerisater på etylenbasis som
er oppbygget av

- a) 50 til 94 vekt% etylen,
- b) 3 til 30 vekt% av én eller flere vinylestere av C₂-C₆-monokarboksylysyrrer,
- 30 c) 3 til 20 vekt% av ett eller flere aminoalkylenakrylater med den generelle
formel I



hvor R¹ står for hydrogen eller metyl, R² og R³ kan være like eller forskjellige og står for hydrogen eller en C₁-C₆-alkyl, og A¹ står for en rettkjedet eller forgrenet C₂-C₁₀-alkylen, og

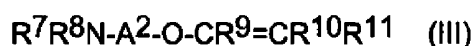
- d) 0 til 10 vekt% av én eller flere monomerer som er kopolymeriserbare med monomerene a) til c),
 kopolymerer hvor monomeren b) er vinylacetat og hvor en midlere molekylvekt fra 1000 til 3000 er oppbygget av
- 10 a') 50 til 95,5 vekt% etylen,
 b') 4 til 30 vekt% av én eller flere vinylestere av C₂-C₆-monokarboksyliksyrer,
 c') 0,5 til 20 vekt% av én eller flere vinylimidazoler med den generelle formel II



15

hvor R⁴, R⁵ og R⁶ kan være like eller forskjellige, og står for hydrogen eller en C₁-C₆-alkyl, eller
 fra 0,5 til 20 vekt% av én eller flere aminoalkylvinyletere med den generelle formel III

20



hvor substituentene har betydningen:

R⁷, R⁸, er hver C₁-C₆-alkyl
 R⁹, R¹⁰, R¹¹ er hver hydrogen eller C₁-C₆-alkyl

A²C₂-C₆-alkylen, og

d') fra 0 til 10 vekt% av én eller flere monomerer som er kopolymeriserbare med monomerene a') til c').

Det ovenfor nevnte middeltall bestemmes ved måling av viskositeten (se
5 EP-A 340 975).

Videre ble det funnet anvendelse av de nevnte kopolymerisater som tilsetning for jordolje-mellomdestillater, samt mellomdestillater som inneholder disse kopolymerisater.

Kopolymerisatene ifølge oppfinnelsen har vanligvis en midlere molekylvekt (vektmidlere) fra 300 til 8000, idet det med henblikk på anvendelsen som
10 flytforbedrere foretrekkes slike med en molekylvekt fra 500 til 5000. Spesielt foretrukket er kopolymerisater med en molekylvekt fra 1000 til 3000. Bestemmelsen av molekylvekten finner sted ved hjelp av gelgjennomtrengningskromatografi. Kopolymerisatene ifølge oppfinnelsen oppviser generelt en ifølge
15 DIN 53 019 ved 120°C bestemt viskositet fra 100 til 2000, foretrukket 250 til 1000 mm²/s.

Kopolymerisatene er oppbygget av minst tre monomerer:

- a) Andelen av etylen utgjør for aminoalkylenakrylatene I som monomerer c) fortrinnsvis 50 til 92 vekt%, spesielt 65 til 87 vekt%, hhv.
- 20 a') andelen av etylen utgjør for vinylimidazoler II eller aminoalkylvinyletere III som monomerer c') fortrinnsvis 65 til 94 vekt%.
- b) Som komponent b) kommer fortrinnsvis vinylacetat og vinylpropionat eller blandinger av disse i betraktning, men også forbindelser så som vinylbutyrat. Fortrinnsvis utgjør mengdene av monomer b) ved aminoalkylenakrylater I som monomerer c) 5 til 30 vekt%, spesielt 10 til 23 vekt%, hhv.
25 ved vinylimidazoler II eller aminoalkylvinyletere III som monomerer c') 4 til 23 vekt%.
- c) Monomer c) med den generelle formel I omfatter alkylaminoakrylater eller -metakrylater. Som alkylrest A¹ kan det nevnes etylen, n-propylen, n-butylen, dimetyletylen og sek.-butylen.
30

Restene R² og R³ kan stå for eksempelvis hydrogen, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl og n-butyl, hvorav metyl foretrekkes. Som monomer c)

kommer f.eks. aminoethylakrylat, amino-n-butylakrylat, N-metylaminoethylakrylat, N,N-di-n-butylamino-n-propylakrylat, samt de tilsvarende metakrylater i betraktning, idet dimetylaminoethylakrylat og dimetylaminoethylmetakrylat er foretrukket.

5 Monomerene kan fås i handelen eller kan fremstilles ifølge kjente fremgangsmåter, eksempelvis ved omestring av akrylsyreestere med aminoalkoholer i nærvær av en titankatalysator (se EP-A 188 639).

Den foretrukne mengde for aminoalkylenakrylater I som monomerer c) er 3 til 12 vekt%.

10 c') Monomer c') med den generelle formel II omfatter vinylimidazoler.

Restene R⁴, R⁵ og R⁶ kan f.eks. stå for hydrogen, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl og n-butyl, hvorav hydrogen er foretrukket. Som monomer c') kommer f.eks. 2-metyl-vinylimidazol, 4-metyl-vinylimidazol og 5-metyl-

15 vinylimidazol i betraktning, idet grunnlegemet vinylimidazol foretrekkes. Monomerene kan fås i handelen eller kan fremstilles ifølge kjente metoder.

Den foretrukne mengde for vinylimidazoler II som monomerer c') er 1 til 4 vekt%.

Monomer c') med den generelle formel III omfatter aminoalkylvinyletere.

20 Restene R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ og R¹¹ kan være like eller forskjellige og stå for C₁-C₆-alkyl, f.eks. for metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl og n-butyl, R⁹, R¹⁰ og R¹¹ kan også stå for hydrogen. C₂-C₆-alkylenresten A² står for rettkjedede eller forgrenede alkylrester, eksempelvis for etylen, n-propylen, dimetylmetylen, metyletylmetylen og dimetyletylen. Foretrukket

25 er de forbindelser hvor R⁷ og R⁸ er like og står for C₁-C₃-alkyl, hvor A² er en rettkjedet C₂-C₄-rest, og R⁹, R¹⁰ og R¹¹ står for hydrogen, så som i dietylaminoethylvinyleter og dimetylaminoethylvinyleter.

Disse monomerer kan oppnås f.eks. ifølge Liebigs Ann. Chem. 601 (1956) 81.

30 Den foretrukne mengde for aminoalkylvinyleter III som monomer c') er 0,5 til 5 vekt%.

d) Som monomer d), hhv. d'), kommer monomerer i betraktning som er

kopolymeriserbare med komponentene a) til c), hhv. a') til c'), og som kan erstatte disse uten å påvirke kopolymerisatenes egenskap i vesentlig grad, f.eks. propen. Foretrukket ligger mengden for monomer d), hhv. d'), ved 0 til 2 vekt%.

5 Fremstillingen av kopolymerisatene finner sted på i og for seg kjent måte ved polymerisasjon av monomerene a) til d), hhv. a') til d'). Det finner da sted en i forhold til etylen foretrukket innbygging av vinylimidazolen II, hhv. aminoalkylvinyleteren III, slik at innholdet av disse i kopolymerisatene i henhold til oppfinnelsen er forhøyet i forhold til utgangsmonomerblandingen. I en foretrukket
10 utførelsesform polymeriseres monomerene uten løsemiddel ved et trykk på 50 til 400 MPa, fortrinnsvis 100 til 300 MPa, og ved en temperatur fra 150 til 350°C, fortrinnsvis 180 til 280°C, i nærvær av forbindelser som danner radikaler. Den midlere oppholdstid er generelt 60 til 120 sekunder. Som radikaldannere kommer eksempelvis peroksyder, så som di-tert.-butylperoksyd, tert.-butylperoksydipivalat eller tert.-butylperoksy-3,5,5-trimetylheksanoat, i betraktning, idet
15 mengden av disse vanligvis er under 5 vekt%, beregnet på de monomerer som anvendes ved kopolymerisasjonen. For å fremstille lavmolekylære kopolymerisater er det ofte hensiktsmessig å gjennomføre kopolymerisasjonen i nærvær av reguleringsmidler, så som C₁-C₄-aldehyder, f.eks. propionaldehyd, eller for-
20 bindelser som inneholder organiske SH-grupper, idet mengden av disse generelt ligger ved 0,1 til 5 vekt%, beregnet på summen av monomerene. Polymerisasjonene kan f.eks. gjennomføres i en autoklav, en rørreaktor eller en kombinasjon av rørreaktor og autoklav.

Kopolymerisatene ifølge oppfinnelsen finner anvendelse som tilsetning til
25 jordolje-mellomdestillater, og det skal da forstås petroleum, fyringsolje og diesel drivstoffer med en koketemperatur fra ca. 150 til 400°C. Kopolymerisatene kan tilsettes direkte til mellomdestillatene, men det foretrekkes å anvende 20 til 70 vekt% løsning. Egnede løsemidler er alifatiske eller aromatiske løsemidler, så som xylen eller blandinger av disse, og videre høytkokende aromatblandinger,
30 samt mellomdestillater. Mengden av kopolymerisater i jordolje-mellomdestillatene utgjør vanligvis 10 til 10 000, fortrinnsvis 50 til 5 000 ppm. Alt etter anvendelsesformål kan mellomdestillatene også inneholde ytterligere additiver, så som flytforbedrere, dispergeringsmidler, antiskummidler, korrosjons-

beskyttelsesmidler, antioksydanter, ledningsevne-forbedrere og farvestoffer.

Kopolymerisatene fører i mellomdestillater til en tydelig forbedring av flyteegenskapene i kulde, uavhengig av mellomdestillatenes opprinnelse.

Dessuten holder de utskilte paraffinkrystaller på virksom måte svevende, slik at
5 det ikke finner sted tilstopping av filtere og rørledninger på grunn av avsatt paraffin.

Eksempler

1. Genrell fremstillingsforskrift I

Etylen, vinylpropionat, hhv. -acetat, og dimetylaminoetylakrylat, hhv.
10 vinylimidazol, ble polymerisert under tilsetning av propionaldehyd som reguleringsmiddel i en autoklav. Den radikaliske initiering av polymerisasjonen fant sted ved kontinuerlig dosering av en isodekanløsning som inneholdt 0,2 vekt% tert.-butylperoksy-pivalat og 0,5 vekt% tert.-butyloksy-3,5,5-trimetylheksanoat. Autoklaven hadde et indre volum på 1 liter og et forhold lengde/diameter på 5:1.
15 Den midlere oppholdstid for reaksjonsblandingen i autoklaven var ca. 90 sekunder.

I de følgende tabeller 1 og 2 er polymerisasjonsbetingelsene og mengdeforholdene for monomerene sammenfattet.

Tabell 3 angir sammensetningen for kopolymerisatene fremstilt ifølge den
20 overfor angitte forskrift under medarvendelse av vinylimidazol.

TABELL 1

Eks.nr. ifølge oppfin- nelsen	Reak- sjons- trykk (MPa)	Reak- sjons- temp. (°C)	Sammensetning av reaksjonsblandingen						Radikal- danner ^{b)}	Regule- ringsmiddel c)
			C ₂ H ₄	VP ^{d)}	VAc ^{e)}	DMAEA ^{f)}	DMAEMA ^{g)}			
1	150	250	85,6	10,2	-	4,2	-	13,7	2,1	
2	150	250	85,8	10,0	-	4,2	-	10,6	1,29	
3	150	235	75,0	18,2	-	6,8	-	19,1	0,80	
4	150	250	79,0	-	15,4	5,6	-	9,4	1,78	
5	150	235	80,5	13,2	-	5,9	-	13,3	0,43	
6	150	235	80,1	13,6	-	6,3	-	8,3	1,23	
7	150	250	75,8	19,0	-	5,2	-	22,7	1,06	
8	150	250	73,5	22,1	-	4,4	-	19,7	0,30	
9	150	230	94,0	-	3,0	-	3,2	12,2	0,42	
10	150	230	88,2	-	4,1	-	7,7	14,1	0,59	
11	150	230	91,9	-	4,9	-	3,2	13,2	0,51	
12	150	230	90,5	-	6,5	-	3,0	13,9	0,72	
13	150	235	75,9	16,9	-	-	7,2	18,3	0,80	

Eks.nr. ifølge oppfin- nelsen	Reak- sjons- trykk (MPa)	Reak- sjons- temp. (°C)	Sammensetning av reaksjonsblandingen					Radikal- dannerb)	Regule- ringsmiddel c)
			C ₂ H ₄	VPrd)	VAc)	DMAEAf)	DMAEMAg)		
Sam. Lign.									
V 1	150	250	93,7	-	-	6,3	2,3	8,1	2,3
V 2	150	250	94,0	-	-	6,0	1,8	13,4	1,8
V 3	190	200	88,9	-	11,2	-	2,1	0,96	2,1

a) Vekt% beregnet på reaksjonsblanding

b) Vekt-ppm beregnet på etylen

c) Vekt% beregnet på monomerer

d) VPr = vinylpropionat

e) VAc = vinylacetat

f) DMAEA = dimetylaminoetylakrylat

g) DMAEMA = dimetylaminoetylmetakrylat

TABELL 2

Eks.nr. ifølge oppfinnelsen	Reaksjons-trykk (MPa)	Reaksjons-temp. (°C)	Sammensetning av reaksjonsblandingen				Radikal-dannerb)	Regulerings-middel(c)
			C ₂ H ₄	VPr(d)	VAc(e)	VI(f)		
14	150	236	93,2	6,1	-	0,8	33,1	2,8
15	150	234	93,5	5,8	-	0,7	6,5	2,9
16	151	231	90,9	8,4	-	0,7	17,7	3,1
17	151	235	87,9	11,4	-	0,7	23,8	3,1
18	150	232	85,9	13,5	-	0,6	27,4	2,7
19	151	235	88,3	10,4	-	1,3	24,5	2,8
20	151	234	94,1	-	5,2	0,7	4,7	2,9
21	149	234	66,9	29,4	-	3,7	19,33	0,9
22	151	236	73,9	23,2	-	2,9	13,94	1,2
23	150	234	83,8	14,4	-	1,8	32,9	2,9
Sam. Lign. V 4	190	200	88,9	-	11,1	-	1,0	2,1

a) Vekt% beregnet på reaksjonsblanding e) VAc = vinylacetat

b) Vekt-ppm beregnet på etylen f) VI = vinylimidazol

c) Vekt% beregnet på monomerer

d) VPr = vinylpropionat

TABELL 3

Sammensetning av kopolymerisatene

Eks.nr. ifølge oppfinnelsen	C ₂ H ₄ (vekt%)	VPr (vekt%)	VAc (vekt%)	VI (vekt%)	Viskositet* (mm ² /s)
14	76,5	22,1	-	1,4	460
15	93,9	4,7	-	1,4	420
16	91,7	6,9	-	1,4	250
17	89,9	8,8	-	1,3	250
18	86,9	12,0	-	1,1	240
19	88,9	8,6	-	2,5	230
20	92,9	-	5,7	1,4	240
21	68,1	24,9	-	7,0	460
22	75,3	1,3	-	5,4	480
23	85,9	10,6	-	3,5	250
Sam. lign. V 4	88,9	-	11,1	-	280

*) Med rotasjonsviskosimeter ifølge DIN 53 019 ved 120°C; vinylimidazol bygges bedre inn i kopolymerisatet enn etylen.

2. Generell fremstillingsforskrift II

Etylen, vinylpropionat, hhv. -acetat, og dietylaminøtylvinyleter ble polymerisert i en autoklav under tilsetning av propionaldehyd som reguleringsmiddel. Den radikaliske initiering av polymerisasjonen fant sted ved 235°C og 150 MPa ved kontinuerlig dosering av en isododekanløsning som inneholdt 0,2 vekt% tert.-butylperoksyvalat og 0,5 vekt% tert.-butylperoksy-3,5,5-trimetylheksanoat. Autoklaven hadde et indre volum på 1 liter og et forhold lengde/diameter på 5:1. Den midlere oppholdstid for reaksjonsblandingen i autoklaven var ca. 90 sekunder.

I den følgende tabell 4 er polymerisasjonsbetingelsene og mengdeforholdene for monomerene i reaksjonsblandingen sammenfattet. Tabell 5 angir sammensetningen av kopolymerisatene som er fremstilt ifølge den ovenfor angitte forskrift.

TABELL 4

Eks. nr. ifølge oppfin- nelsen	Sammensetning av reaksjonsblandingen a)			Radikal- danner ^{b)}	Regule- ringsmiddel c)
	C ₂ H ₄	VPr ^{d)}	DEAEVE a)		
24	93,7	5,7	0,6	1,8	2,7
25	83,4	15,0	1,6	9,9	1,9
26	74,6	23,0	2,4	32,6	0,4
27	86,6	7,8	3,6	6,9	2,0
28	82,5	10,9	5,0	10,6	1,7
29	78,7	13,9	6,3	18,6	1,1
30	75,4	16,3	7,4	18,9	0,9
31	72,2	18,8	8,6	42,5	0,4
Sam. lign. V 5	78,8	21,2	-	2,0	1,9

a) Vekt% beregnet på reaksjonsblanding

b) Vekt-ppm beregnet på etylen

5 c) Vekt% beregnet på monomerer

d) VPr = vinylpropionat

e) DEAEVE = dietylaminøetylvinyleter

TABELL 5

Sammensetning av kopolymerisatene

Eks.nr. ifølge oppfinnelsen	C ₂ H ₄ (vekt%)	VPr (vekt%)	DEAEVE (vekt%)	Viskositet*) (mm ² /s)
24	94,4	5,1	0,5	450
25	87,0	12,0	1,0	480
26	84,9	13,6	1,5	400
27	93,1	5,1	1,8	460
28	89,3	8,1	2,6	410
29	86,5	10,0	3,4	420
30	82,6	13,3	4,1	410
31	79,3	16,0	4,7	390
Sam. lign. V 5	86,8	13,2	-	460

*) Med rotasjonsviskosimeter ifølge DIN 53 019 ved 120°C; DEAEVE bygges bedre inn i kopolymerisatet enn etylen.

3. Sammenligningseksempler

Kopolymerisatene ifølge oppfinnelsen, samt sammenligningsforbindelsene, ble testet i en rekke mellomdestillater. Det dreide seg om dieseldrivstoffer av tysk raffinerikvalitet og av vanlig handelstype; de betegnes som DK 1 til DK 7:

	DK 1	DK 2	DK 3	DK 4	DK 5	DK 6	DK 7
Sløringspunkt (°C)	-8	-7	-4	-7	-8	-7	-7
CFPP* (°C)	-12	-10	-7	-14	-10	-9	-9
Spesifikk vekt ved 20°C (g/ml)	0,831	0,829	0,832	0,814	0,831	0,831	0,826
Kokebegyn- nelse (°C)	175	183	171	164	175	172	172
20% koke- punkt (°C)	223	211	220	206	223	216	217
90% koke- punkt (°C)	314	317	332	306	314	325	321
Kokeslutt (°C)	352	364	363	337	352	343	356

*kaldfilter-tilstopningspunkt

5 3.1 Beskrivelse av testmetodene

Mellomdestillatene ble tilsatt passende mengder av additivene ifølge eksempler 1 til 31 ifølge oppfinnelsen, hhv. sammenligningseksempelene V1 til V5 (50% i Solvesso® 150, som er en høyt kokende aromatisk hydrokarbon- blanding fra firma Esso), ved 40°C under omrøring, og deretter avkjølt til rom-
10 temperatur.

Test 1

Mellomdestillatene, som var tilsatt additiver, ble lagret i 100 ml måle- sylindere i 20 timer i et fryseskap ved -13°C. Deretter ble volum og utseende for både den sedimenterte paraffinfase og oljefasen som befant seg over denne,

visuelt bestemt og bedømt. I tillegg ble kaldfilter-tilstopningspunktet (Cold Filter Plugging Point = CFPP) målt ifølge DIN EN 116.

Resultatene er oppført i tabellene 6 til 14. Det kan sees at kopolymerisatene 1 til 31 ifølge oppfinnelsen i tillegg til en god CFPP-forbedrende virkning
 5 dessuten har en utmerket virkning som paraffin-dispergeringsmidler. I motsetning til dette fører komonomerene ifølge sammenligningseksempler V1 og V2 på basis av etylen/aminoakrylat bare til en utilstrekkelig forbedring i CFPP, og eksempel V3 på basis av etylen/vinylpropionat er uvirksomt som paraffin-dispergeringsmiddel. Sammenligningseksempel V4 på basis av etylen/vinyl-
 10 acetat fører bare til en utilstrekkelig paraffindispergerende virkning. Heller ikke sammenligningseksempel V5 fører til en tilstrekkelig dispergering av paraffinene.

TABELL 6

Dispergeringsforsøk (test 1) i DK 1,
 15 sløringspunkt (CP = cloud point): -8°C, CFPP: -12°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
1	300	-24	95	disperg.	5	klar
2	300	-23	95	disperg.	5	klar
3	300	-22	100	disperg.	0	-
4	300	-24	90	disperg.	10	klar
5	300	-26	85	disperg.	15	klar
6	300	-25	100	disperg.	0	-
7	300	-29	90	disperg.	10	klar
8	300	-25	85	disperg.	15	klar
Sml. V1						
V2	300	-17	100	disperg.	0	-
V3	300	-18	100	disperg.	0	-
	300	-25	55	fnokker	45	klar

TABELL 7

Dispergeringsforsøk (test 1) i DK 2, CP: -7°C, CFPP: -10°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
2	300	-23	80	disperg.	20	klar
5	300	-26	100	disperg.	0	-
6	300	-25	100	disperg.	0	-
8	300	-25	80	disperg.	20	klar

TABELL 8

Dispergeringsforsøk (test 1) i DK 3, CP: -4°C, CFPP: -7°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
1	300	-18	95	disperg.	5	klar
2	300	-17	100	disperg.	0	-
4	300	-19	95	disperg.	5	klar
5	300	-19	100	disperg.	0	-
6	300	-18	95	disperg.	5	klar
9	300	-17	100	disperg.	0	-
10	300	-18	95	disperg.	5	klar
11	300	-18	100	disperg.	0	-
12	300	-19	100	disperg.	0	-
13	300	-17	100	disperg.	0	-
Sml. V3	300	-19	30	fnokker	70	klar

TABELL 9

Dispergeringsforsøk (test 1) i DK 5, CP: -8°C, CFPP: -10°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
14	300	-24	90	disperg.	10	klar
15	300	-19	85	disperg.	15	klar
16	300	-24	80	disperg.	20	uklar
17	300	-22	95	disperg.	5	klar
18	300	-25	70	disperg.	30	klar
19	300	-20	80	disperg.	20	uklar
20	300	-24	100	disperg.	0	-
Sml. V4	300	-25	55	fnokker	45	klar

TABELL 10

Dispergeringsforsøk i DK 6, CP: -7°C, CFPP: -9°C

5

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
15	300	-14	100	disperg.	0	-
16	300	-13	100	disperg.	0	-
17	300	-14	100	disperg.	0	-
18	300	-14	100	disperg.	0	-
19	300	-14	100	disperg.	0	-
20	300	-13	100	disperg.	0	-
Sml. V4	300	-19	30	fnokker	70	klar

TABELL 11

Dispergeringsforsøk i DK 7, CP: -7°C, CFPP: -9°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
14	300	-14	100	disperg.	0	-
15	300	-12	100	disperg.	0	-
16	300	-13	100	disperg.	0	-
17	300	-13	100	disperg.	0	-
18	300	-13	90	disperg.	10	klar
19	300	-12	100	disperg.	0	-
20	300	-13	100	fnokker	0	-

TABELL 12

Dispergeringsforsøk i DK 5, CP: -8°C, CFPP: -10°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
24	300	-18	90	disperg.	10	klar
27	300	-20	97	disperg.	3	klar
28	300	-20	85	disperg.	15	klar
29	300	-24	90	disperg.	10	klar
30	300	-25	90	disperg.	10	klar
31	300	-26	95	disperg.	5	klar
Sml. V5	300	-25	55	fnokker	45	klar

TABELL 13

Dispergeringsforsøk i DK 2, CP: -7°C, CFPP: -10°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
25	300	-20	70	disperg.	30	klar
26	300	-27	70	disperg.	30	klar

5

TABELL 14

Dispergeringsforsøk i DK 7, CP: -7°C, CFPP: -9°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		Oljefase	
			(volum%)	Utseende	(volum%)	Utseende
24	300	-12	100	disperg.	0	-
25	300	-12	75	disperg.	25	klar

Test 2

Mellomdestillatene med additiver ble avkjølt i 500 ml glass-sylindere i et kuldebad fra romtemperatur til 18°C og lagret 20 timer ved denne temperatur. Deretter ble mengde og utseende av paraffinfasen bestemt visuelt og bedømt. Fra den ved -18°C fraskilte 20 volum% bunnfase ble fra hver prøve kaldfilter-tilstopningspunktet (CFPP) bestemt ifølge DIN EN 116 og sløringspunktet (CP) ifølge ASTM D 2500.

15

20

TABELL 15

Dispergeringsforsøk (test 2) i DK 7, CP: -7°C, CFPP: -9°C

Eks.	Dose- ring (ppm)	CFPP (°C)	Paraffinfase		20% bunnfase	
			(volum%)	Utseende	CFPP (°C)	CP (°C)
1	300	-26	100	disperg.	-25	-11
2	300	-25	100	disperg.	-24	-10
3	300	-25	100	disperg.	-25	-13

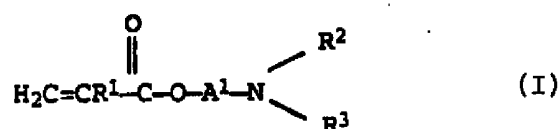
5 Måleverdiene i tabell 5 viser at kopolymerisatene ifølge oppfinnelsen i tillegg til en god CFPP-forbedrende virkning oppviser en utmerket virkning som paraffindispergatorer, noe som fremgår av den gode overensstemmelse mellom verdiene for CFPP (20% bunnfase) og CFPP-verdiene for den samlede fase.

10 **P a t e n t k r a v :**

1. Kopolymerisater på etylenbasis som er egnet som flytforbedrere for jordolje-mellomdestillater,

karakterisert ved at de er oppbygget av

- a) 50 til 94 vekt% etylen,
 15 b) 3 til 30 vekt% av én eller flere vinylestere av C₂-C₆-monokarboksylyrer,
 c) 3 til 20 vekt% av ett eller flere aminoalkylenakrylater med den generelle formel (I)



20

hvor R¹ står for hydrogen eller metyl, R² og R³ kan være like eller forskjellige og står for hydrogen eller en C₁-C₆-alkyl, og A¹ står for en rettkjedet eller forgrenet C₂-C₁₀-alkylen, og

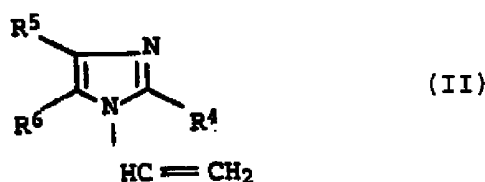
d) fra 0 til 10 vekt% av én eller flere monomerer som er kopolymeriserbare med monomerene a) til c),

kopolymerer hvor monomeren b) er vinylacetat og hvor en midlere molekylvekt fra 1 000 til 3 000 er oppbygget av

5 a') 50 til 95,5 vekt% etylen,

b') 4 til 30 vekt% av én eller flere vinylestere av C₂-C₆-monokarbonsyurer,

c') 0,5 til 20 vekt% av én eller flere vinylimidazoler med den generelle formel (II)



10 hvor R⁴, R⁵ og R⁶ kan være like eller forskjellige, og står for hydrogen eller en C₁-C₆-alkyl, eller

fra 0,5 til 20 vekt% av én eller flere aminoalkylvinyletere med den generelle formel (III)



15 hvor substituentene har betydningen

R⁷, R⁸, er hver C₁-C₆-alkyl

R⁹, R¹⁰, R¹¹ er hver hydrogen eller C₁-C₆-alkyl og

A² er C₂-C₆-alkylen, og

20 d') fra 0 til 10 vekt% av én eller flere monomerer, som er kopolymeriserbare med monomerene a') til c').

2. Kopolymerisater ifølge krav 1,

karakterisert ved at monomer b) eller b') er vinylacetat eller vinylpropionat.

25

3. Kopolymerisater ifølge krav 1 eller 2,

karakterisert ved at aminoalkylenakrylatet (I) er

dimetylaminoetylakrylat eller dimetylaminoetylmetakrylat.

4. Kopolymerisater ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at R⁴ til R⁶ i vinylimidazolen (II) står for hydrogen.

5

5. Kopolymerisater ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at det som aminoalkylvinyleter (III) er anvendt
dietylaminoetylvinyleter.

10 6. Anvendelse av kopolymerisater ifølge kravene 1-5 som tilsetning til
jordolje-mellomdestillater.

7. Anvendelse ifølge krav 6, hvor kopolymerisater med en midlere molekyl-
vekt fra 500 til 5000 er tilsatt jordolje-mellomdestillatene.

15

8. Jordolje-mellomdestillater,
karakterisert ved at de inneholder en effektiv mengde av
kopolymerisater ifølge kravene 1 til 5.