



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **323817**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C10L 1/234 (2006.01)

C09K 3/16 (2006.01)

C10L 1/224 (2006.01)

C10L 1/24 (2006.01)

C10L 1/26 (2006.01)

C10L 10/02 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

Patentstyret

| | | | | | |
|------|------------|--|------|---------------------------|------------------------------|
| (21) | Søknadsnr | 19986187 | (86) | Int.inng.dag og søknadsnr | 1997.03.20 PCT/US97/04619 |
| (22) | Inng.dag | 1998.12.29 | (85) | Videreføringsdag | 1998.12.29 |
| (24) | Løpedag | 1997.03.20 | (30) | Prioritet | 1996.07.01, US, 674076 |
| (41) | Alm.tilgj | 1999.02.17 | | | |
| (45) | Meddelt | 2007.07.09 | | | |
| (73) | Innehaver | Baker Hughes Inc, P O Box 4740, TX77210-4740 HOUSTON, US | | | |
| (72) | Oppfinner | John A. Schield, Chesterfield, MO, US | | | |
| (74) | Fullmektig | Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO | | | |

| | | | | | |
|------|-----------------------|---|--|--|--|
| (54) | Benevnelse | Blanding med økt elektrisk ledningsevne, fremgangsmåte og hydrokarbonoppløselig kopolymer. | | | |
| (56) | Anførte publikasjoner | EP-A1-260108 GB-935608 | | | |
| (57) | Sammendrag | | | | |

Blanding med økt elektrisk ledningsevne, omfattende et flytende hydrokarbon og et antistatisk mengde av en hydrokarbonoppløselig kopolymer av en alkylvinylmonomer og en kationisk vinylmonomer. Kopolymeren har et forhold mellom alkylvinylmonomerenheter og kationiske vinylmonomerenheter på fra omtrent 1:1 til omtrent 10: 1 og har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000. Andre dermed forbundne blandinger og fremgangsmåter for måling av elektrisk ledningsevne i væsker er også omhandlet.

BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

Oppfinnelsesområdet

Foreliggende oppfinnelse vedrører følgelig blanding med økt elektrisk ledningsevne, fremgangsmåte og hydrokarbonoppløselig kopolymer.

Denne oppfinnelse vedrører kjemiske tilsetningsmidler for å øke hydrokarbonledningsevnen og vedrører mer spesielt halogenfri akrylat-kopolymerblandinger som øker ledningsevnen i flytende hydrokarboner, som løsningsmidler og brennstoffer, og derved kontrollerer oppbygningen av mulig farlige statiske ladninger i slike væsker, og vedrører også fremgangsmåter for fremstilling av slike blandinger.

Beskrivelse av beslektet teknikk

Det er alminnelig kjent at elektrostatiske ladninger kan overføres friksjonsmessig mellom to forskjellige, ikke-ledende materialer. Når dette forekommer opptrer den således oppståtte elektrostatiske ladning ved overflatene av materialene i kontakt med hverandre. Størrelsen av den utviklede ladning er avhengig av arten og mer spesielt av den respektive ledningsevne for hvert materiale.

De mest velkjente eksempler på elektrostatisk ladningsoppbygning inkluderer muligens dem som forekommer når man beveger seg over et teppebelagt gulv eller når man beveger hånden over en annens hår eller pelsen av et dyr. Selv om det er mindre alminnelig kjent, kan elektrostatisk oppladning også forekomme når et faststoff blandes med en væske og når vann avsetter seg gjennom en hydrokarbonoppløsning. Det er de siste situasjoner som er av størst interesse for petroleumsindustrien, for når slike ladninger bygges opp i eller omkring brennbare væsker, kan deres eventuelle utladning føre til brannstiftende gnistdannelse og kanskje til en alvorlig brann eller eksplosjon.

Mens brannstiftende gnistdannelse er et allesteds opptredende problem innenfor petroleumsindustrien, er antakelig potensialet for brann og eksplosjon sannsynligvis størst under håndtering, overføring og transport av produkter. For eksempel er det kjent at statiske ladninger samles i løsningsmidler og brennstoffer når de strømmer gjennom rørsystemer, særlig når disse væsker strømmer gjennom arealer med høy overflate eller «fine» filtre og andre prosesskontroller som er

vanlig under fylling av tankbiler. Motforholdsregler bygd opp for å hindre akkumulering av elektrostatiske ladninger på en beholder som fylles og å forhindre at gnister fra den ledende beholder til grunnen kan anvendes, som f.eks. jordkontakt for beholderen (dvs. «jording») og ledende tilkopling. Det er også erkjent at disse foranstaltninger er utilstrekkelig til med hell å kunne avhjelpe alle de elektrostatiske farer som frembys av hydrokarbonbrennstoffet.

Jording og ledende tilkopling er alene ikke tilstrekkelig til å hindre elektrostatisk oppbygning i flyktige organiske væsker med lav ledningsevne, som destillatbrennstoffer i likhet med dieseloilje, bensin, jetdrivstoff, turbindrivstoff og parafin. Tilsvarende vil jording og ledende tilkopling ikke hindre akkumulering av statisk ladning i forholdsvis rene (dvs. forurensningsfri) lette hydrokarbonoljer som f.eks. organiske løsningsmidler og rensevæske. Dette er på grunn av at ledningsevnen for disse organiske substanser er så lav at en statisk ladning beveger seg meget sakte gjennom disse væsker og kan ta en betraktelig tid for å nå overflaten av en jordet, ledende beholder. Inntil dette skjer kan et høyt overflate-spenningspotensiale oppnås som kan skape en brannstiftende gnist. Tenning eller eksplosjon kan således opptre i et miljø av luft-hydrokarbondamp.

Man kan direkte angripe kilden for den økte fare som frembys av disse organiske væsker med lav ledningsevne ved å øke ledningsevnen av væsken med tilsetningsmidler. Den økte ledningsevne i væsken vil vesentlig redusere den tid som er nødvendig for at eventuelle ladninger som forekommer i væsken til å bli ledet bort fra den jordede indre overflate av beholderen. Forskjellige blandinger er kjent for bruk som flytende hydrokarbon-tilsetningsmidler for å øke den elektriske ledningsevne for disse væsker. For eksempel beskrives i US-patentskrift 3.578.421, 3.677.724, 3.807.977, 3.811.848 og 3.917.466 antistatiske tilsetningsmidler generelt av typen alfa-olefin-sulfon-kopolymer. I US-patentskrift 3.677.725 beskrives et antistatisk tilsetningsmiddel av typen alfa-olefin-maleinsyre-anhydrid-kopolymer. Antistatiske aminer og metylvinyleter-maleinsyre-anhydrid-kopolymerer er beskrevet i US-patentskrift 3.578.421. Ennå ytterligere antistatiske alifatisk amin-fluorete polyolefiner er beskrevet i US-patentskrift 3.652.238. Tilsvarende er antistatiske kromsalter og aminfosfater omhandlet i US-patentskrift 3.758.283. I US-patentskrift 4.333.741 er det videre omhandlet olefinakrylonitril-kopolymerer for bruk som antistatiske tilsetningsmidler i hydrokarboner.

De kopolymere olefin-akrylonitril-blandinger, som anført i det foregående, har vist seg effektive som antistatiske midler eller «spredningsmidler for statiske ladninger» som de er kjent som, når de kombineres med flyktige flytende hydrokarboner.

5 Tidligere har halogenholdige blandinger innført i brennstoffer spilt en betydelig rolle for oppnåelse av antistatiske egenskaper i brennstoffer. Mens disse halogenholdige blandinger er effektive som antistatiske midler, har i noen situasjoner enkelte halogenholdige hydrokarbonforbindelser vært forbundet med helse-
risiko for mennesker og dyr såvel som miljø-ødeleggelse. Mer nylig signalerer lov-
10 givningen, inklusive 1990-enderingen til «The Clean Air Act» i USA, en tendens bort fra den fortsatte tillatte bruk i enkelte medier av blandinger inneholdende halogener. Selv hvor bruken av halogenholdige blandinger fremdeles tillates, styrer ofte strenge reguleringer bruken, lagringen og særlig bortskaffelse og/eller be-
handling av avfallsstrømmer inneholdende disse blandinger. Slike faktorer reiser
15 tvil om den fortsatte praktiske og økonomiske brukbarhet av antistatiske midler inneholdende halogener uansett de medier som behandles.

Andre tidligere kjente blandinger har nødvendigvis inneholdt så mye som omtrent 10% (vektandel av aktiv bestanddel), svovel i en form som øker eller skaper svovelforurensninger fra brennstoffene eller andre fluider ved deres tilsetning
20 dertil. Svovel i forskjellige former, som svoveldioksid, er velkjent som en uønsket forurensning. Dets uønskethet skyldes en rekke forhold, inklusive de problemer som det skaper ved håndtering og dets innvirkning med, eller uønskede bivirkninger som opptrer ved sluttanvendelsene av det svovelforurensede fluid. Mens nærværet av svovel i visse former i visse fluider er akseptabel, foretrekkes det for
25 disse tilfeller å ha mulighet for å fremstille en sammensetning uten uønskede former av svovel.

Det har derfor klart oppstått et behov for et effektivt, billig antistatisk middel som er brukbart med en rekke forskjellige flyktige hydrokarbonvæsker. I mange situasjoner er det særlig ønskelig at midlet er fritt for halogener. Andre ønskede
30 utførelsesformer ville ha en form med omtrent 1 vekt% svovel eller endog være fri for svovel, eller i det minste fri for svovel i en form som f.eks. svoveldioksid som ville bevirke en uønsket svovelforurensning av det medium som behandles.

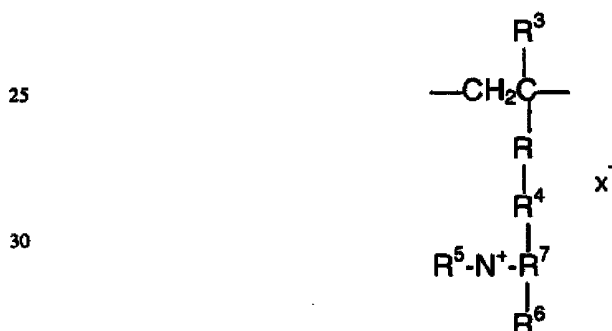
Oppsummering av oppfinnelsen

Den foreliggende oppfinnelse er derfor rettet på en blanding med økt elekt-
 risk ledningsevne, kjennetegnet ved at den omfatter et flytende hydrokarbon og en
 antistatisk mengde av en hydrokarbonoppløselig kopolymer av en alkylvinylmo-
 5 nomer og en kationisk vinylmonomer, hvori kopolymeren har et forhold mellom
 alkylvinylmonomerenheter og kationiske vinylmonomerenheter på fra omtrent 1:1
 til omtrent 10:1, idet kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra om-
 trent 800 til omtrent 1.000.000.

Den foreliggende oppfinnelse er også rettet på en blanding omfattende et
 10 flytende hydrokarbon og en antistatisk mengde av en hydrokarbonoppløselig ko-
 polymer omfattende x antall monomerenheter tilsvarende formelen



20 og y antall monomerenheter tilsvarende formel



35 hvori X⁻ er et ikke-halogenanion, R er valgt fra gruppen bestående av -C(:O)O-,
 -C(:O)NH-, rettkjedet og forgrenede alkylengrupper, toverdige aromatiske grupper
 og toverdige alicykliske grupper, R¹ er rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil
 omtrent 20 karbonatomer, R² og R³ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av
 hydrogen og metyl, R⁴ er et rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20
 40 karbonatomer, R⁵, R⁶ og R⁷ er uavhengig hver rettkjedet eller forgrenet alkyl med
 opptil omtrent 20 karbonatomer, og x og y er valgt slik at kopolymeren har en

gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000, og x/y er fra omtrent 1 til omtrent 10.

Den foreliggende oppfinnelse er videre rettet på en ny fremgangsmåte for å redusere akkumulert statisk elektrisk ladning på en overflate av et flytende hydrokarbon, kjennetegnet ved at det flytende hydrokarbon tilsettes en antistatisk
5 mengde av en hydrokarbonoppløselig kopolymer av en alkylvinylmonomer og en kationisk kvaternær ammoniumvinylmonomer i et molart forhold på fra omtrent 1:1 til omtrent 10:1, idet kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000.

Den foreliggende oppfinnelse er også rettet på en hydrokarbonoppløselig
10 kopolymer kjennetegnet ved at den omfatter en alkylvinylmonomer og en kationisk vinylmonomer i et molart forhold på fra omtrent 1:1 til omtrent 10:1, idet kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til 1.000.000.

Blant de forskjellige fordeler som finnes oppnådd ved den foreliggende
15 oppfinnelse kan det derfor noteres tilveiebringelsen av en blanding og en fremgangsmåte som tilveiebringer forbedrede antistatiske egenskaper for en rekke forskjellige medier; tilveiebringelse av en slik blanding og en fremgangsmåte som ikke krever bruk av halogener i alle situasjoner; tilveiebringelse av en slik blanding og fremgangsmåte som tillater bruk av mindre mengder svovel, et fremskritt som
20 ikke krever bruk av svovel i en miljømessig uakseptabel form; og tilveiebringelse av en slik blanding som kan fremstilles til forholdsvis lav pris og med lite spill.

Detaljeret beskrivelse av de foretrukne utførelsesformer

I samsvar med den foreliggende oppfinnelse er det oppdaget at den elekt-
25 riske ledningsevne av en organisk væske, som f.eks. et flytende hydrokarbon (særlig et flyktig flytende hydrokarbon) kan økes og følgelig kan oppbygningen av statiske ladninger deri nedsettes ved at det i væske innlemmes en hydrokarbonoppløselige kopolymer av en alkylvinylmonomer og en kationisk vinylmonomer, særlig en kationisk kvaternær ammoniumvinylmonomer, hvori forholdet mellom
30 alkylvinylmonomerenheter og kationiske vinylmonomerenheter er fra omtrent 1:1 til omtrent 10:1 og i kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til 1.000.000. Av stor betydning er det at slike antistatiske blandinger kan

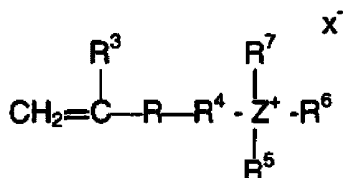
sammensettes som halogenfri (og endog med mindre svovel, (dvs. omtrent 1 vekt% eller mindre) og fri for svovel i miljømessig uakseptable former, som f.eks. SO₂, eller endog totalt svovelfri om så ønskes) og er effektive uten endring av det flytende hydrokarbon på en måte som skadelig ville påvirke hydrokarbonet i forhold til dets tilsktede bruk, og er forholdsvis enkel og billig å sammensette under anvendelse av lett tilgjengelige kommersielle substituentter og produksjonsutstyr. Når svovel inkluderes i sammensetningen er det vanlig i form av et sulfat som er forholdsvis lite aggressivt og lett kan håndteres. Og selv da kan svovelinnholdet opprettholdes ved mindre enn omtrent 5 vekt% av de aktive bestanddeler, særlig omtrent 1 vekt% eller mindre. Videre er det oppdaget at den antistatiske effektivitet av tilsetningsmiddelblandingen i henhold til oppfinnelsen overraskende kan økes ytterligere ved inklusjon deri av visse hydrokarbonoppløselige nitrilholdige polymerer, magnesium- eller aluminium-overbaser eller flerverdige metallsalter, særlig når den organiske væske som behandles er høyraffinert.

Selv om antistatiske tilsetningsmidler for brennstoffer må være oljeoppløselige, er monomerer inneholdende kationisk funksjonalitet generelt vannoppløselige. (I denne beskrivelse anvendes betegnelsene «oljeoppløselig» og «hydrokarbonoppløselig» om hverandre for å beskrive oppløselighet i de organiske væsker hvortil blandingen som er beskrevet som olje- eller hydrokarbonoppløselig skal tilsettes; f.eks. løsningsmidler og brennstoffer. «Oppløselig» angir i det minste dispergerbarhet og foretrukket lett oppløselighet i den organiske væske ved konsentrasjonen av interesse, som drøftet i det følgende). Det er således overraskende at de antistatiske blandinger i henhold til den foreliggende oppfinnelse kunne fremstilles fra slike monomerer. Selv om polymerer og kopolymerer fremstilt fra vannoppløselige monomerer, er generelt vannoppløselige snarere enn oljeoppløselige, er antistatiske tilsetningsmidler i henhold til den foreliggende oppfinnelse uventet oljeoppløselige. Videre har visse av de nitrilholdige polymerer som er funnet å forbedre den antistatiske effektivitet av de angitte kopolymerer i henhold til oppfinnelsen selv blitt funnet å ha noen antistatisk effektivitet som drøftet i US-patentskrift 4.333.741. På grunn av at de anvendes ved den foreliggende oppfinnelse som et hjelpemiddel for de anførte kopolymerer, kan de anvendes i lavere konsentrasjoner enn ellers hvis de skulle bli anvendt som eneste antistatiske middel.

De angjeldende kopolymerer er hydrokarbonopløselige komonomerer av en alkylvinylmonomer og en kationisk vinylmonomer. Som anvendt heri anvendes betegnelsen «vinyl» i sin bredere betydning til å referere ikke bare til enheten $\text{CH}_2\text{:CH-}$, men generelt til isopropenyl (dvs. $\text{CH}_2\text{:C}(\text{CH}_3)\text{-}$) og andre relaterte komponenter av formen $\text{CH}_2\text{:C}(\text{R}^2)\text{-}$, hvori R^2 kan være alkyl med opptil omtrent 12 eller 18 karbonatomer, men vanlig ganske enkelt hydrogen eller metyl.

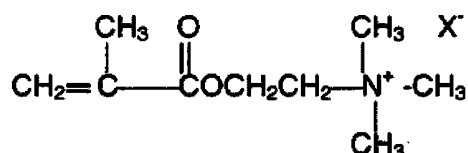
Alkylvinylmonomeren tilsvarende derfor foretrukket formelen $\text{CH}_2\text{:C}(\text{R}^2)\text{R-R}^1$, hvori R er $\text{-C}(\text{:O})\text{O-}$, $\text{-C}(\text{:O})\text{NH-}$, en rettkjedet eller forgrenet alkylengruppe, en toverdig aromatisk gruppe eller en toverdig alicyklisk gruppe, foretrukket $\text{-C}(\text{:O})\text{O-}$, $\text{-C}(\text{:O})\text{NH-}$, eller en alkylengruppe, mer foretrukket $\text{-C}(\text{:O})\text{O-}$ eller $\text{-C}(\text{:O})\text{NH-}$, R^1 er rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20 karbonatomer, foretrukket omtrent 6 til omtrent 12 karbonatomer, og R^2 er hydrogen eller en alkylgruppe med opptil omtrent 18 karbonatomer, foretrukket opptil omtrent 12 karbonatomer, mer foretrukket opptil 6 karbonatomer og ennå mer foretrukket opptil omtrent 2 karbonatomer. På grunn av at hydrokarbonopløseligheten kan nedsettes med økende kjedelengde og på grunn av prisen på og tilgjengeligheten av råmaterialer er det høyt foretrukket at R^2 er hydrogen eller metyl. Det er ønskelig at R ikke inneholder mer enn omtrent 12 karbonatomer, mer foretrukket ikke mer enn omtrent 6 karbonatomer. På grunn av tilgjengeligheten på utgangsmaterialer og lett syntese er mest foretrukket R lik $\text{-C}(\text{:O})\text{O-}$, idet monomeren i dette tilfelle er en alkylakrylatmonomer hvis R^2 er hydrogen og er en alkylmetakrylatmonomer hvis R^2 er metyl. Syntesemetodene for fremstilling av disse monomerer er velkjent. Spesielt er etylheksylakrylat funnet å være egnet.

Den kationiske vinylmonomer tilsvarende foretrukket formelen



hvori Z er nitrogen, fosfor eller svovel, X^- er et anion, særlig et ikke-halogen anion, R er som angitt i det foregående, R^3 er angitt i samsvar med definisjonen av R^2 i det foregående, R^4 er rettkjedet eller forgrenet alkoholalkylen med opptil omtrent

20 karbonatomer, og R^5 , R^6 og R^7 er uavhengig hver rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20 karbonatomer. Hvis Z er svovel er imidlertid R^7 fraværende. Det er foretrukket at Z er nitrogen eller fosfor og mest foretrukket at Z er nitrogen. Således er høyt foretrukne kationiske vinylmonomerer kationiske kvaternære ammoniumvinylmonomerer. På grunn av hydrokarbonoppløselighet og pris og tilgjengelighet for råmaterialer, er det foretrukket at R^4 er alkylen med 2 til omtrent 4 karbonatomer. Av liknende grupper er R^5 , R^6 og R^7 foretrukket alkyl med opptil omtrent 4 karbonatomer. Mer foretrukket er R^5 , R^6 og R^7 alle like og mest foretrukket er samtlige metyl. I samsvar med definisjonene og foretrukne former av R og R^3 (i det siste tilfelle, som drøftet særlig i forbindelse med R^2) som angitt i det foregående, er foretrukne kationiske kvaternære ammoniumvinylmonomerer kationiske kvaternære ammoniumakrylatmonomerer og kationiske kvaternære ammoniummetakrylatmonomerer. Således, i en foretrukket utførelsesform, kan X være nitrogen, R kan være $-C(:O)O-$, R^3 kan være metyl, R^4 kan være etylen og R^5 , R^6 og R^7 kan hver være metyl, nemlig:



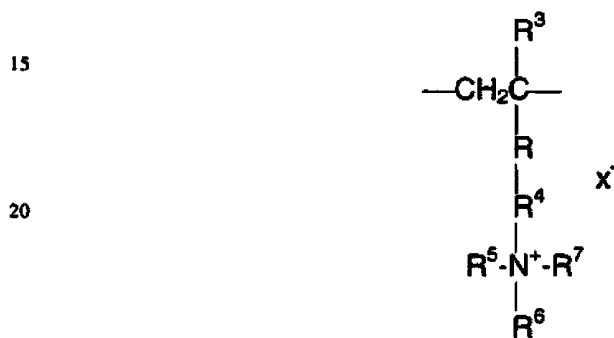
Egnede ikke-halogenanioner for X^- vil fremstå klart for de fagkyndige på området. Som eksempler på slike anioner kan anføres nitrater, sulfationer, hydroksidioner osv. I mange tilfeller kan X^- være anionet fra et kvaterniseringsmiddel anvendt ved syntesen av den kationiske vinylmonomer. Således, hvor monomeren er blitt kvaternisert med metylsulfat (som er den vanlige betegnelse for dimetylsulfat) kan således en av metylgruppene fra metylsulfatet være bundet til nitrogenet (eller annen Z) som derfor tilsvarer en av R^5 , R^6 og R^7 og X^- ville tilsvare det demetylerte metylsulfat, CH_3SO_4^- , omtalt heri som monometylsulfationet.

Den hydrokarbonoppløselige kopolymer av alkylvinylmonomeren og den kationiske vinylmonomer kan fremstilles fra disse monomerer ved vanlige og velkjente polymerisasjonsmetoder. Generelt blir alkylvinylmonomeren omsatt med den kationiske vinylmonomeren i et molart forhold på fra omtrent 1:1 til omtrent 10:1, foretrukket fra omtrent 2:1 til omtrent 5:1, som f.eks. omtrent 4:1. Den resul-

terende hydrokarbonoppløselige kopolymer omfatter derfor X antall monomerenheter tilsvarende formelen



og y antall monomerenheter tilsvarende formelen



hvor X , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og R^7 er som definert i det foregående, og x og y er valgt slik at kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt lav nok til å gi hydrokarbonoppløselighet opp til den ønskede konsentrasjon i hydrokarbonet som skal behandles (f.eks. omtrent 1 til omtrent 100 vektdele pr. million), og x/y er likeledes innen et område som gir tilstrekkelig hydrokarbonoppløselighet. Generelt opprettholdes tilstrekkelig hydrokarbonoppløselighet hvis den gjennomsnittlige molekylvekt av kopolymeren er fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000, foretrukket omtrent 800 til omtrent 500.000, mest foretrukket omtrent 800 til omtrent 100.000, og hvis x/y er fra omtrent 1 til omtrent 10, foretrukket omtrent 2 til omtrent 5, mest foretrukket omtrent 4. Det foretrekkes at molekylvekten opprettholdes under 1.000.000, endog mer foretrukket endog vesentlig lavere slik at det sikres tilstrekkelig oljeoppløselighet.

Mest foretrukket er også monomerenhetene avledet fra alkylvinylmonomeren og fra den kationiske vinylmonomer de eneste monomerer i polymeren, selv om også i dette tilfelle kan monomerenhetene avledes fra mer enn en type av al-

40

kylvinylmonomer og/eller kationisk vinylmonomer tilsvarende definisjonene i de foregående. Likevel, i den mest foretrukne utførelsesform, er samtlige alkylvinylmonomerenheter i polymeren like og samtlige kationiske vinylmonomerenheter i polymeren er like. Den resulterende polymer kan være en blokk-kopolymer, en
5 alternerende kopolymer eller en tilfeldig kopolymer etter ønske og i samsvar med synteseskjemaet.

Det er funnet at den elektriske ledningsevne av en organisk væske kan økes betraktelig ved at det i væsken innlemmes en liten men effektiv antistatisk
10 mengde av kopolymeren i henhold til oppfinnelsen. Dette er særlig fordelaktig for mange slike væsker, som f.eks. flytende hydrokarboner (særlig flyktige flytende hydrokarboner) som gjerne vil ha lav elektrisk ledningsevne og følgelig er utsatt for oppbygning av statiske ladninger som kan frembringe elektriske støt eller gnister. Ved å øke den elektriske ledningsevne i væsken nedsettes oppbygningen av statiske ladninger slik at faren for dannelse av elektriske gnister eller støt reduseres.
15 Det er funnet at i mange tilfeller er så lite som f.eks. en konsentrasjon på omtrent 1 til omtrent 100 vektdeler pr. million av kopolymeren tilstrekkelig til å gi vesentlig antistatisk effektivitet. Disse kopolymerer er videre funnet å være overraskende effektive selv i medier hvori f.eks. forbindelsene ifølge US-patentskrift 4.333.741 er blitt funnet å være på langt nær så effektive som ønskelig.

20 Kopolymeren kan innlemmes i hydrokarbonvæsken i et hvilket som helst antall former. Den kan tilsettes direkte til væsken, f.eks. i ren tilstand eller i en for-
tynnet tilstand, som f.eks. resulterende fra tilsetning av et organisk løsningsmiddel (f.eks. xylen) eller annet fortynningsmiddel eller bærerfluid. Det erkjennes imidlertid at det er foretrukket at det resulterende tilsetningsmiddel er fritt for halogener
25 og fritt for eller har lavt innhold av skadelig svovel. Som eksempler på slike fortynningsmidler eller bærerfluider kan anføres parafin eller et volum av det fluid hvortil kopolymeren skal tilsettes. Alternativt kan kopolymeren etterlates i blandingen som resulterer fra polymerisasjonsreaksjonen og blandingen tilsettes den væske som skal behandles.

30 Andre bærerfluider og midler, kan etter ønske innlemmes i en hvilken som helst kopolymerholdig blanding som skal tilsettes fluidet. Blant slike midler kan anføres hydrokarbonoppløselige nitrilholdige polymerer, magnesium-aluminium-overbaser og flerverdige metallsalter. Disse midler er funnet å forbedre de antista-

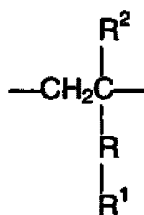
tiske egenskaper i vesentlig grad og overraskende utover de tilsvarende for de tidligere beskrevne kopolymerer alene eller midlene alene, særlig når den organiske væske som behandles er høyraffinert. Høyraffinerte hydrokarbonvæsker er dem som har et svovelinnhold på 500 vektdeler pr. million eller mindre. Eksempler på høyraffinerte hydrokarboner inkluderer dieselbrennstoff, bensin, fyringsolje, jetdrivstoff og organiske løsningsmidler som renseoppløsningsmidler. Renseoppløsningsmidler er flyktige og brennbare slik at en gnist i topprommet kan føre til en eksplosjon. Renseoppløsningsmidler er generelt parafiniske løsningsmidler, typisk lavmolekylære alkaner, som C₅-C₈-alkaner; f.eks. heksaner, pentaner og blandinger derav.

Foretrukne nitrilholdige polymerer har en molekylvekt på fra omtrent 1000 til omtrent 1.000.000, foretrukket omtrent 1000 til omtrent 500.000, særlig omtrent 1000 til omtrent 100.000. Selv om det antas at en hvilken som helst nitrilholdig polymer kan ha noen virkning, er foretrukne utførelsesformer kopolymerer av alkylvinylmonomerer og alkylonitril i et polart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, eller kopolymerer av 1-alkener med fra omtrent 6 til omtrent 28 karbonatomer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5 som beskrevet i US-patentskrift 4.333.741. På grunn av at det antas at hvilke som helst nitrilholdige polymerer, som f.eks. poly(butadien-akrylonitril)dioler, ville forbedre effektiviteten av tilsetningsmiddelblandingen, er imidlertid alle nitrilholdige polymerer tenkt omfattet innenfor rammen for dette aspekt av oppfinnelsen, særlig hvis de er hydrokarbonoppløselige som anført i denne fremstilling.

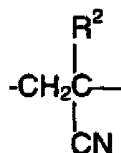
Alkylvinylmonomeren hvorfra kopolymeren av alkylvinylmonomerer og akrylonitril kan fremstilles som beskrevet i det foregående i forbindelse med kopolymeren av alkylvinylmonomeren med den kationiske vinylmonomer. Akrylonitrilet kan ha standard sammensetning CH₂=CHCN, eller det kan være substituert, nemlig CH₂=C(R²)CN, hvori R² er alkyl med opptil 12 eller 18 karbonatomer, men vanlig enkel metyl. Akrylonitrilet kan således generelt defineres som CH₂C(R²)CN, hvori R² er hydrogen eller en alkylgruppe med opptil omtrent 18 karbonatomer, foretrukket med opptil omtrent 12 karbonatomer, mer foretrukket opptil omtrent 6 karbonatomer og ennå mer foretrukket opptil omtrent 2 karbonatomer. På grunn av at hydrokarbonoppløseligheten kan minske med økende kjedelengde og på grunn av

prisen og tilgjengeligheten av råmaterialer, er det meget foretrukket at R^2 er hydrogen eller metyl.

Den hydrokarbonoppløselige nitrilholdige polymer kan derfor være en kopolymer av alkylvinylmonomeren og akrylonitril (substituert eller usubstituert) som kan fremstilles fra disse monomerer ved hjelp av standard og velkjente polymerisasjonsmetoder. Generelt blir alkylvinylmonomeren omsatt med akrylonitrilet i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, foretrukket fra omtrent 2:1 til omtrent 1:2, mer foretrukket fra 3:2 til omtrent 1:2, ennå mer foretrukket omtrent 1:1 til omtrent 1:2, mest foretrukket omtrent 1:1,2 til omtrent 2:3, som f.eks. omtrent 1:1,2. Den resulterende hydrokarbonoppløselige kopolymer omfatter derfor m antall monomerenheter tilsvarende formelen



og n antall monomerenheter tilsvarende formelen

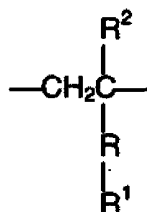


hvor R , R^1 og hver R^2 uavhengig er som definert i det foregående, og m og n er valgt slik at kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt lav nok og forholdet mellom m og n er innenfor et område slik at kopolymeren er hydrokarbonoppløselig ved det konsentrasjonsnivå som skal anvendes. Generelt tilsvarer dette en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000, foretrukket omtrent 800 til omtrent 500.000, mest foretrukket omtrent 800 til omtrent 100.000, og en verdi for m/n på fra omtrent 0,5 til omtrent 5. Det foretrekkes at molekylvekten opprettholdes under 1.000.000, ennå mer foretrukket vesentlig lavere slik at det sikres tilstrekkelig oljeoppløselighet.

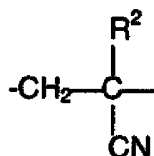
Det er funnet at økende ledningsevne kan oppnås fra lavere forhold m/n . Således er det blitt funnet større ledningsevne-forbedrende virkning for et forhold m/n på omtrent 1,5 enn for et forhold m/n på omtrent 5, og større ledningsevne-forbedrende virkning er i sin tur funnet for et forhold m/n på omtrent 0,67 enn for et forhold m/n på omtrent 1,5. Behovet for en tilstrekkelig høy verdi m til å meddele tilstrekkelig oljeoppløselighet medfører imidlertid en lavere grense for forholdet m/n . Følgelig er verdien for m/n ønskelig fra omtrent 0,5 til omtrent 5, foretrukket omtrent 0,5 til omtrent 2, mest foretrukket omtrent 9,67 (nemlig $1/1,5$) til omtrent 0,83 (dvs. $1/1,2$), som f.eks. omtrent 0,67 eller 0,83.

Den resulterende kopolymer kan være en blokk-kopolymer, en alternerende kopolymer eller en tilfeldig kopolymer etter ønske og i samsvar med synteseskjemaet.

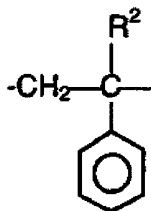
Selv om monomerenhetene avledet fra alkylvinylmonomeren og fra akrylonitrilet er de eneste monomere i polymeren (det innses imidlertid at monomerenhetene kan være avledet fra mer enn én type alkylvinylmonomer og /eller akrylonitril tilsvarende de ovennevnte definisjoner) kan også andre monomerenheter inkluderes - i det minste så lenge de ikke skadelig interfererer med funksjonaliteten tilveiebrakt av de anførte monomerenheter eller gjør kopolymeren uoppløselig. For eksempel kan kopolymeren også inkludere styrenmonomerenheter. Således kan f.eks. kopolymeren inneholde m antall monomerenheter tilsvarende formelen.



n monomerenheter tilsvarende formelen



og p monomerenheter tilsvarende formelen



5

hvor R , R^1 , hver R^2 , hver for seg, m og n er som angitt i det foregående, og $m+n$ er kanskje omtrent 5p eller 10p eller mer. For eksempel kan $m+n$ være fra omtrent 15p til omtrent 20p, som f.eks. 17:1 til omtrent 18:1. Mens dette ikke er funnet å gi større effektivitet tillater det bruk av visse kopolymerer som er tilgjengelige og kjent som sikre, som drøftet i det etterfølgende eksempel 2.

10

Forholdet $m:n:p$ kan varieres innen vide grenser, om ønsket, ved å variere de relative mengdeforhold av bestanddelene, så lenge som der er en effektiv mengde nitrilfunksjonalitet for ledningsevneforbedring, og så lenge som den andel som angis ved « m » er tilstrekkelig til å gi tilstrekkelig oljeoppløselighet og den andel som anføres ved « n » er tilstrekkelig til å gi adekvat ledningsevne som drøftet i det foregående. Andelen anført ved « p » er ikke antatt å være kritisk og kan være null.

15

Den andre klasse av mulige nitrilholdige polymerer inneholder kopolymerer av 1-alkener med fra omtrent 6 til omtrent 28 karbonatomer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 1:1 til omtrent 1:5. Den fulle bredde av kopolymerer som beskrevet i US-patentskrift 4.333.741 antas også å være egnet heri, idet de foretrukne utførelsesformer deri også er ansett som foretrukket heri. Kort sagt inkluderer muligheten i denne klasse C_{20-24} -alfa-olefin akrylonitril-kopolymerer, selv om kjeder så korte som C_8 eller så lange som C_{30-35} er akseptable, idet området ved den kortere ende er en tilnærmet grense til den som er nødvendig for å opprettholde ønskelig oljeoppløselighet, og ved den lengre ende en tilnærmet grense slik at kopolymeren ikke er for voksaktig og følgelig mindre oppløselig i olje.

25

Som anført, selv om disse to klasser av nitrilholdige polymerer er beskrevet, antas det at også andre nitrilholdige polymerer, som f.eks. polybutadienakrylonitrildioler, å være egnet. De avgjørende begrensende trekk i slike polymerer, bortsett fra kravet om oljeoppløselighet, er bare at de inneholder nitrilgrupper.

30

Flerverdige metallsalter, som jordalkalimetallsalter, f.eks. kalsiumsulfonat og magnesiumsulfonat, etc., dispergert i hydrokarbonoppløsninger, er også funnet

35

å være effektive midler for å øke effektiviteten av kopolymerene av alkylvinylmonomeren og den kationiske vinylmonomer, og kan anvendes i denne utførelsesform av oppfinnelsen i stedet for (eller i tillegg til) nitrilpolymerene. Fra et synspunkt med forurensningskontroll kan imidlertid bruken av jordalkalimetallsalter
5 være mindre ønskelig enn bruken av de nitril-synergismemidler som er anført i det foregående.

Alternativt, eller i tillegg dertil, kan det anvendes en magnesium- eller endog aluminium-overbase for å øke effektiviteten av kopolymerene av alkylvinylmonomer og kationisk vinylmonomer.

10 På grunn av at hver komponent tilfører noe effektivitet med seg selv, kan det effektivitetsøkende middel innlemmes i det antistatiske tilsetningsmiddel i et hvert mengdeforhold i forhold til alkylvinyl-kationisk vinylkopolymer og det oppnås fremdeles fordelaktige resultater. Endog synergistiske resultater kan imidlertid
15 overraskende anføres innenfor det relative vektforholdsområde på fra omtrent 9:1 til omtrent 1:9. Særlig overlegne resultater kan anføres innenfor vektforholdsområdet fra omtrent 2:1 til omtrent 1:2, som f.eks. omtrent 1:1. Likevel kan det være ønskelig å regulere dette forhold i samsvar med mengden av svovel i brennstoffet eller i samsvar med andre empirisk bestemte faktorer for å oppnå maksimal synergivirkning.

20 Uansett om det effektivitetsøkende middel er inkludert, er den totale mengde av aktivt tilsetningsmiddel som er nødvendig mindre enn 100 deler pr. million, selv om konsentrasjoner på omtrent 20 deler pr. million anses å være tilstrekkelig, og i praksis bør endog 3-10 deler pr. million være tilstrekkelig. Det er generelt ønskelig å anvende disse lavere konsentrasjonsverdier, primært av økonomiske
25 grunner, men også for å hindre at tilsetningsmidlet interfererer med sluttanvendelsene av den behandlede væske. Lavere konsentrasjoner vil også mindre sannsynlig bevirke at brennstoffet med tilsetningsmidlet opptar vann, noe som kan forekomme under enkelte betingelser når overflateaktive kjemikalier er til stede.

Fremgangsmåten for å øke ledningsevnen i brennstoffet omfatter tilsetning
30 av en eller flere av de ovennevnte blandinger til brennstoffet eller hydrokarbonløsningsmidlet i en konsentrasjon effektiv til å øke ledningsevnen av brennstoffet eller løsningsmidlet. Denne fremgangsmåte kan gjennomføres effektivt med vanlig ut-

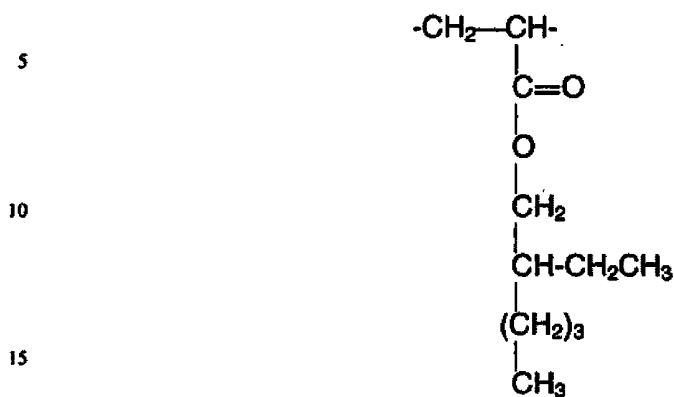
styr for tilsetning og/eller blanding som er lett tilgjengelig og anvendt innenfor brennstoffindustrien.

Oppfinnelsen oppnår derfor antistatiske egenskaper i brennstoffer ved å anvende blandinger som er billige å fremstille og for foretrukne utførelsesformer er bestanddelene lett tilgjengelige og billige. Vanlig behandlingsutstyr kan anvendes hvis det anvendes en halogenfri form, idet behovet for behandling av farlige halogenholdige avfallsbiprodukter elimineres. Normal forbrenning av brennstoff behandlet med foretrukne tilsetningsmiddelblandinger i henhold til oppfinnelsen påvirkes ikke skadelig og frembringer ikke farlige produkter som f.eks. dioksin eller andre farlige halogenerte produkter. Videre resulterer de meget lave innhold av svovel i disse antistatiske blandinger i et produkt som er mer miljømessig akseptabelt enn kommersielt tilgjengelige produkter inneholdende større mengder svovel, særlig svovel i mer aggressive former.

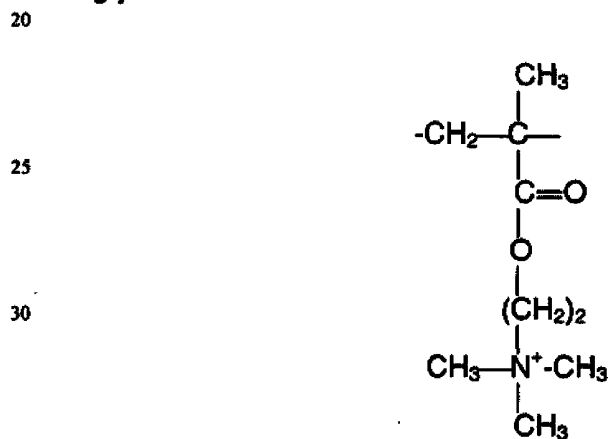
De etterfølgende eksempler beskriver foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen. I eksemplene er samtlige prosentangivelser gitt på vektbasis med mindre annet er angitt.

EKSEMPEL 1

En 250 ml trehalset rundkolbe ble fylt med denatureert absolutt etanol (15,6 g) og 2,2'-azobis(2-metylpropannitril) (0,10 g). Denne oppløsning ble så overspylt med nitrogen, omrørt magnetisk og oppvarmet til omtrent 75°C. En oppløsning av 2-etylheksylakrylat (14,74 g) og vandig dimetylaminoethylmetakrylatdimetylsulfat (7,08 g) av en 80 vekt% oppløsning i isopropanol (14 g) ble tilsatt dråpevis i løpet av en periode på 4 timer. Den resulterende oppløsning ble opprettholdt ved 75°C i 2 timer. Mer 2,2'-azobis(2-metylpropannitril) (0,10 g) ble så tilsatt og oppløsningen ble holdt ved 75°C i ytterligere 2 timer. Det resulterte et klart, flytende produkt med innhold av ikke-flyktige bestanddeler på 40 vekt% (de andre 60 vekt% var løsningsmidlet) og en Brookfield-viskositet på mellom omtrent 20 og omtrent 30 cps ved 21°C. Den ikke-flyktige komponent er forstått å ha vært en tilfeldig kopolymer av x antall monomerenheter med formel



og y antall monomerenheter med formel



hvor det gjennomsnittlige numeriske forhold mellom x og y er omtrent 4:1. Dette forhold ble valgt for å frembringe et effektivt, økonomisk produkt med tilstrekkelig oljeopløselighet. Andre forhold kan imidlertid velges ved å endre de relative mengdeandeler av bestanddelsmonomere.

40

EKSEMPEL 2

Seks forsøk ble gjennomført. I hvert av forsøkssettene I og II ble tre prøver med dieselbrennstoff med høyt svovelinnhold testet: (1) en kontrollprøve uten noe tilsetningsmiddel; (2) en prøve som var tilsatt en kombinasjon av en olefinitrilpolymer og en kvaternær ammoniumforbindelse («kombinasjonstilsetningsmiddel»), og (3) en prøve hvortil en mengde av produktet fremstilt i eksempel 1 ovenfor ble tilsatt. I forsøkssett (1) var konsentrasjonen av hvert av kombinasjonstilsetnings-

45

midlene og produktet i eksempel 1 i sine respektive testprøver 5 deler pr. million, mens i forsøkssett II var konsentrasjonene 10 deler pr. million. Målinger av ledningsevnene for hver av prøvene ble foretatt en time og tjuefire timer etter at tilsetningsmidlene var tilsatt til brennstoffet. Kontrollprøven ble også målt ved disse tidspunkter. Ledningsevnene for prøvene er oppført i tabell I i det følgende, angitt som picoSiemens pr. meter (pS/m). Det iakttas at ledningsevnen av prøvene er økt markert i prøver inneholdende produktet fra eksempel I, både i forhold til dieselsbrennstoffet med høyt svovelinnhold uten tilsetningsmiddel, og i forhold til prøvene med kombinasjons-tilsetningsmidlet.

Brennstoffer gjøres ledende på grunn av at tilsetningsmidler har tendens til å miste ledningsevne over tid på grunn av miljøforhold som f.eks. temperatur og kanskje også fuktighet, og dette tap i ledningsevne kan også skyldes den spesifikke sammensetning av brennstoffet, f.eks. om det inneholder en stor mengde polare molekyler. Det sees imidlertid at i disse og andre tester anført heri er minsking i ledningsevnen over tid i brennstoffer inneholdende additiver i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen ikke tydelig større enn for dem som inneholder kombinasjons-tilsetningsmidlet og i enkelte tilfeller ble ledningsevnen uventet iakttatt å øke snarere enn å minske.

20

TABELL I

Dieselsbrennstoff med «høyt» svovelinnhold

| Tilsetnings- middel | Forsøkssett I | | | Forsøkssett II | | |
|---------------------------------|---------------|----------------|------------------|----------------|----------------|------------------|
| | ppm | 1 time pS/m | 24 timer pS/m | ppm | 1 time pS/m | 24 timer pS/m |
| Intet | - | 15 | 15 | - | 15 | 16 |
| Kombinasjons- tilsetn.middel | 5 | 210 | 179 | 10 | 439 | 318 |
| Eksempel 1 | 5 | 213 | 232 | 10 | 275 | 335 |

En ytterligere test med et ytterligere dieselsbrennstoff med høyt svovelinnhold ble utført. Resultatene er vist i tabell II.

25

TABELL II

Et ytterligere dieselbrennstoff med «høyt» svovelinnhold

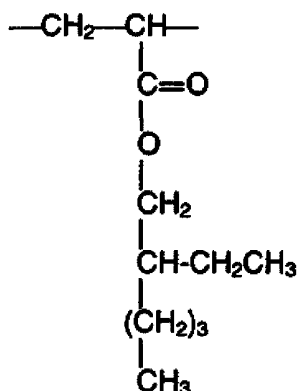
| Tilsetningsmiddel | Ppm | 1 time (pS/m) | 24 timer (pS/m) |
|-----------------------------|-----|---------------|-----------------|
| Intet | - | 3 | 3 |
| Kombinasjons-tilsetn.middel | 5 | 221 | 138 |
| Eksempel 1 | 5 | 216 | 128 |

EKSEMPEL 3

5

En 1-liters rundkolbe med fem halsar ble fylt med xylen (161,2 g). Xylenet ble mekanisk omrørt og oppvarmet til 75°C under nitrogen. Dråpevis tilsetning av en oppløsning av styren (8,1 g), 2-etylheksylakrylat (112,7 g), akrylonitril (39,2 g) og 2,2'-azobis(2-metylbutannitril) (3,3 g) ble gjennomført i løpet av en periode på 5 timer. Den resulterende oppløsning ble opprettholdt ved 75°C i 30 minutter. En oppløsning av 2,2'-azobis(2-metylbutannitril) (0,5 g) i xylen (6,7 g) ble deretter tilsatt og temperaturen ble opprettholdt ved 75°C i 2 timer. En ytterligere oppløsning av 2,2'-azobis(2-metylbutannitril) (0,5 g) i xylen (6,7 g) ble tilsatt og temperaturen ble opprettholdt ved 75°C i 8 timer. Det resulterende produkt ble så behandlet med dodecylamin (26 g) og oppvarmet ved 80°C i 3 timer. Til slutt ble xylen (379 g) tilsatt og produktet ble omrørt i 30 minutter og ga en klar, gulaktig og viskøs væske med et innhold av ikke-flyktige bestanddeler på 21,64 vekt%, idet den resterende del var løsningsmidlet. De ikke-flyktige komponenter antas å være en polymer av m antall enheter med formel

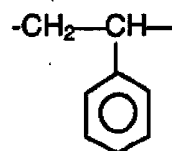
20



25

30

n antall enheter av $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$ og p antall enheter av



hvor

forholdet m:n:p er omtrent 7,85:9,5:1.

EKSEMPEL 4

Tabell III i det følgende viser resultatene av et ledningsevneforsøk gjennomført med to forskjellige prøvesett, på en måte i samsvar med måten i tabell I beskrevet i det foregående. Dieselmotoren med et lavt svovelinhold ble anvendt for testformålene og for begge forsøkssett ble det testet en kontrollprøve av brennstoffet uten noen tilsetningsmidler. Ledningsevnen av prøvene ble målt både

initialt og etter en 39 døgns periode. I tilfellet med prøvene med tilsetningsmidler begynte 30 dagers perioden den dag hvor tilsetningsmidlene ble tilført prøven. Det sees lett at en blanding av forbindelsene i eksemplene 1 og 3 i et forhold 1:1 er effektiv til vesentlig å øke ledningsevnen av dieselmotoren med lavt svovelinhold. Som ventet var økningen i ledningsevne større i den prøve hvori 15 deler pr. million tilsetningsmiddel var til stede, sammenliknet med den prøve hvori bare 7 deler pr. million var til stede.

TABELL III

Dieselmotoren med «lavt» svovelinhold

| Tilsetningsmiddel | Forsøkssett I | | | Forsøkssett II | | |
|-------------------------------|---------------|----------------|------------------|----------------|----------------|------------------|
| | ppm | Initial (pS/m) | 30 dagers (pS/m) | ppm | Initial (pS/m) | 30 dagers (pS/m) |
| Intet | - | 3 | 3 | - | 3 | 3 |
| Kombinasjonstilsetn.middel | 7 | 224 | 90 | 15 | 738 | 477 |
| Eksempel 1 + eksempel 3 (1/1) | 7 | 321 | 105 | 15 | 777 | 415 |

Tabell IV i det følgende viser resultatene av en test hvori kombinasjonstilsetningsmidlet i eksempel 2 og en 1/1 blanding av produktene fra eksemplene 1

og 3 ble tilsatt separate prøver av parafin for å fremstille en 10 ppm konsentrasjon av tilsetningsmiddel. Ledningsevnen av en kontrollprøve og de to prøver hvortil tilsetningsmidlene var tilsatt, ble målt etter 1 time og på nytt etter 24 timer. (I tilfellet av prøver hvori tilsetningsmidler var til stede er tidsintervallet anført fra tidspunktet hvor tilsetningsmidlet ble tilført prøven). Det sees at prøven hvortil det var tilsatt en blanding fra eksempel 1 og eksempel 3 var tilsatt viste vesentlig økt elektrisk ledningsevne.

TABELL IV

Parafin

| Tilsetningsmiddel | Ppm | 1 time (pS/m) | 24 timer (pS/m) |
|-------------------------------|-----|---------------|-----------------|
| Intet | - | 1 | 1 |
| Kombinasjons-tilsetn.middel | 10 | 480 | 440 |
| Eksempel 1 + eksempel 3 (1/1) | 10 | 620 | 430 |

Tabell V i det følgende viser resultatene av to sett av tester (forsøkssett I og II) hvori det ble anvendt en kommersiell blanding av dieselbrennstoff. Også her, både i konsentrasjonene 3 deler pr. million eller 5 deler pr. million økte ledningsevnen for brennstoffet vesentlig når det ble tilsatt en 1/1-blanding av produktene fra eksemplene 1 og 3.

TABELL V

Dieselbrennstoff «kommersiell blanding»

| Tilsetningsmiddel | Forsøkssett I | | | Forsøkssett II | | |
|-------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | ppm | 24 timer (pS/m) | 72 timer (pS/m) | ppm | 24 timer (pS/m) | 72 timer (pS/m) |
| Intet | - | 1 | 1 | - | 1 | 1 |
| Kombinasjons-tilsetn.middel | 2 | 225 | 203 | 5 | 385 | 337 |
| Eksempel 1 + eksempel 3 (1/1) | 3 | 280 | 244 | 5 | 427 | 404 |

EKSEMPEL 5

Ytterligere tester ble gjennomført som beskrevet i eksempel 4 i det foregående, men hvor polymeren i eksempel 3 inneholdt varierende mengder av akrylonitrilenheter i polymeren. Således, mens m/n i eksempel 3 var $7,85/9,5=0,83$, ble polymerer med akrylonitrilinnhold på 5% ($m/n=5,1$), 15% ($m/n=1,5$) og 28,8% ($m/n=0,67$) fremstilt og blandet med polymeren i eksempel 1 i et forhold på 1:1. Den etterfølgende tabell viser resultatene av testene ved 10 deler pr. million doseringer av blandingene i parafin ved 17-20°C, hvori den initiale ledningsevnmåling ble foretatt umiddelbart etter tilsetning av polymerblandingen:

10

| Tilsetningsmiddel | Initial (pS/m) | 1 time (pS/m) | 24 timer (pS/m) |
|--|----------------|---------------|-----------------|
| Intet | 1 | 1 | 1 |
| Eksempel 1 + eksempel 3 med 5% akrylonitril | 6 | 5 | 7 |
| Eksempel 1 + eksempel 3 med 15% akrylonitril | 93 | 95 | 89 |
| Eksempel 1 + eksempel 3 med 28,8% akrylonitril | 520 | 450 | 420 |

EKSEMPEL 6

Ytterligere tester ble gjennomført som beskrevet i eksempel 4 i det foregående, men med en C20-24-alfa-olefin/akrylonitril-kopolymer og med en C20-24-alfa-olefin/maleinsyreanhydrid-kopolymer forestret med hydroksypropionitril og 1-oktanol, 1-dekanol som tilsetningsmidler. Den følgende tabell viser resultatene av testene av 10 deler pr. million doseringer av tilsetningsmidlene i parafin ved 17-20°C, hvori den initiale ledningsevnmåling ble foretatt umiddelbart etter tilsetning av polymerblandingen:

20

| Tilsetningsmiddel | Initial (pS/m) | 1 time (pS/m) | 24 timer (pS/m) |
|---|----------------|---------------|-----------------|
| Intet | 1 | 1 | 1 |
| C20-24-alfa-olefin/akrylonitril-kopolymer | 210 | 135 | 115 |
| C20-24-alfa-olefin/malein-anhydrid-kopolymerester | 95 | 93 | 110 |

I lys av det foregående sees det at de mange fordeler ved oppfinnelsen oppnås og andre fordelaktige resultater nås.

P a t e n t k r a v

1. Blanding med økt elektrisk ledningsevne,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et flytende hydrokarbon og en antista-
 5 tisk mengde av en hydrokarbonoppløselig kopolymer av en alkylvinylmonomer og
 en kationisk vinylmonomer, hvori kopolymeren har et forhold mellom alkylvinylmo-
 nomerenheter og kationiske vinylmonomerenheter på fra omtrent 1:1 til omtrent
 10:1, idet kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til
 omtrent 1.000.000.

10

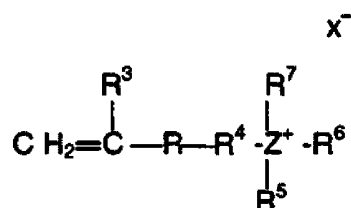
2. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den kationiske vinylmonomer er en kationisk kva-
 ternær ammoniumvinylmonomer, mer foretrukket kationisk kvaternær ammoniu-
 makrylatmonomer, mest foretrukket kationisk kvaternær ammoniummetakrylatmo-
 15 nomer.

2. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den kationiske vinylmonomer tilsvarer formelen

20



25

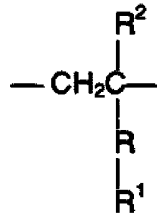
hvor Z er valgt fra gruppen bestående av nitrogen, fosfor og svovel, X⁻ er et ikke-
 halogenanion, R er valgt fra gruppen bestående av -C(:O)O-, -C(:O)NH-, rettkje-
 30 dede og forgrenede alkylengrupper, toverdige aromatiske grupper og toverdige
 alicykliske grupper, R³ er valgt fra gruppen bestående av hydrogen og metyl, R⁴
 er rettkjedet eller forgrenet alkylen med opptil omtrent 20 karbonatomer, og R⁵, R⁶
 og R⁷ er uavhengig hver rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20 kar-
 bonatomer, med den betingelse av hvis Z er svovel, er R⁷ fraværende.

35

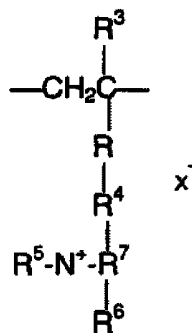
3. Blanding ifølge krav 2,
karakterisert ved at Z er nitrogen, X er valgt fra gruppen bestående av
nitrat, sulfat- og hydroksid-anioner, og R har opptil omtrent 20 karbonatomer.
- 5 4. Blanding ifølge krav 3,
karakterisert ved at X er et monometylsulfation, R er -C(:O)O- og R⁴ er
alkylen med fra 2 til omtrent 4 karbonatomer.
5. Blanding ifølge krav 4,
10 karakterisert ved at R⁵, R⁶ og R⁷ hver er metyl.
6. Blanding ifølge krav 1 eller 3,
karakterisert ved at alkylvinylmonomeren tilsvarer formelen
CH₂:C(R²)-R-R¹, hvori R er valgt fra gruppen bestående av -C(:O)O-, -C(:O)NH-,
15 rettkjedede og forgrenede alkylengrupper, toverdige aromatiske grupper og tover-
dige alicykliske grupper, R¹ er rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20
karbonatomer, R² er valgt fra gruppen bestående av hydrogen og metyl.
7. Blanding ifølge krav 6,
20 karakterisert ved at R har opptil omtrent 12 karbonatomer, mer fore-
trukket at R er -C(:O)O-.
8. Blanding ifølge krav 6 eller 7,
karakterisert ved at alkylvinylmonomeren er en alkylakrylatmonomer
25 med formel CH₂:CHC(:O)OR¹, hvori R¹ er som angitt i krav 6, mer foretrukket
en alkylmetakrylatmonomer med formel CH₂:C(CH₃)C(:O)OR¹, hvori R¹ er som
angitt i krav 6.
9. Blanding ifølge krav 8,
30 karakterisert ved at alkylvinylmonomeren er 2-etylheksylakrylat.

10. Blanding ifølge krav 1,
karakterisert ved at den gjennomsnittlige molekylvekt av kopolymeren
er fra omtrent 800 til omtrent 500.000, mer foretrukket fra omtrent 800 til omtrent
100.000.
- 5
11. Blanding ifølge krav 3 eller 6,
karakterisert ved at den er halogenfri.
12. Blanding ifølge krav 1,
10 karakterisert ved at den ytterligere omfatter en antistatisk-forbedrende
mengde av et hydrokarbonoppløselig middel valgt fra gruppen bestående av nitril-
holdige polymerer, magnesium- og aluminium-overbaser og flerverdige metallsal-
ter.
- 15
13. Blanding ifølge krav 12,
karakterisert ved at midlet er en nitrilholdig polymer.
14. Blanding ifølge krav 13,
karakterisert ved at den nitrilholdige polymer har en molekylvekt på fra
20 omtrent 1000 til omtrent 100.000 og er valgt fra gruppen bestående av kopolymer-
er av alkylvinylmonomerer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til
omtrent 1:5, kopolymerer av 1-alkener med fra omtrent 6 til omtrent 28 karbon-
atomer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, og
poly(butadien-akrylonitril)dioler.
- 25
15. Blanding ifølge krav 14,
karakterisert ved at den nitrilholdige polymer er valgt fra gruppen be-
stående av kopolymerer av alkylvinylmonomerer og akrylonitril i et molart forhold
på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, og kopolymerer av 1-alkener fra omtrent 6 til
30 omtrent 28 karbonatomer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til
omtrent 1:5.

16. Blanding ifølge krav 15,
karakterisert ved at kopolymeren ytterligere omfatter styrenmonomerenheter i et gjennomsnittlig numerisk forhold mellom nitrilmonomerenheter og styrenmonomerenheter på fra omtrent 5:1 til omtrent 20:1.
17. Blanding ifølge krav 15,
karakterisert ved at den nitrilholdige polymer er til stede i et forhold mellom nitrilholdig polymer og hydrokarbonoppløselig kopolymer på fra omtrent 9:1 til omtrent 1:9.
18. Blanding ifølge krav 15,
karakterisert ved at den nitrilholdige polymer er valgt fra gruppen bestående av kopolymerer av alkylvinylmonomere og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:2 foretrukket fra omtrent 3:2 til omtrent 1:2, mer foretrukket omtrent 1:1,2 til omtrent 2:3, og kopolymerer av 1-alkener med fra omtrent 6 til omtrent 28 karbonatomer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:2 foretrukket fra omtrent 3:2 til omtrent 1:2, mer foretrukket omtrent 1:1,2 til omtrent 2:3.
19. Blanding ifølge krav 14,
karakterisert ved at det flytende hydrokarbon er et raffinert hydrokarbon inneholdende mindre enn omtrent 500 vektdeler pr. million svovel.
20. Blanding ifølge krav 19,
karakterisert ved at det flytende hydrokarbon er valgt fra gruppen bestående av bensin, dieselmotordrivstoff, jetdrivstoff og C₅-C₈-alkaner.
21. Blanding med økt elektrisk ledningsevne ifølge krav 1,
karakterisert ved at den omfatter et flytende hydrokarbon og en antistatisk mengde av en hydrokarbonoppløselig kopolymer omfattende x antall monomerenheter tilsvarende formelen



og y antall monomerenheter tilsvarende formel



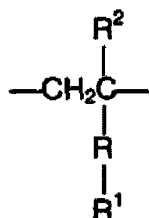
hvor X^- er et ikke-halogenanion, R er valgt fra gruppen bestående av $-\text{C}(\text{:O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{:O})\text{NH}-$, rettkjedet og forgrenede alkylengrupper, toverdige aromatiske grupper og toverdige alicykliske grupper, R^1 er rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20 karbonatomer, R^2 og R^3 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av hydrogen og metyl, R^4 er et rettkjedet eller forgrenet alkylen med opptil omtrent 20 karbonatomer, R^5 , R^6 og R^7 er uavhengig hver rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20 karbonatomer, og x og y er valgt slik at kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000, og x/y er fra omtrent 1 til omtrent 10.

22. Blanding ifølge krav 21,

karakterisert ved at R er $-\text{C}(\text{:O})\text{O}-$ og kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til 500.000.

23. Blanding ifølge krav 22,

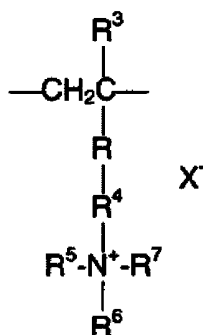
karakterisert ved at monomerenhetene tilsvarer formelen



5

10

henholdsvis formelen



15

20

og er de eneste monomerenheter i den hydrokarbonoppløselige kopolymer.

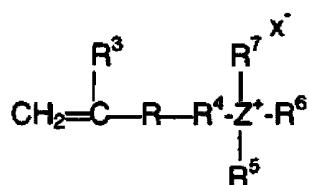
25

24. Fremgangsmåte for å redusere akkumulert statisk elektrisk ladning på en overflate av et flytende hydrokarbon, karakterisert ved at det flytende hydrokarbon tilsettes en antistatisk mengde av en hydrokarbonoppløselig kopolymer av en alkylvinylmonomer og en kationisk kvaternær ammoniumvinylmonomer i et molart forhold på fra omtrent 1:1 til omtrent 10:1, idet kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til omtrent 1.000.000.

30

25. Fremgangsmåte ifølge krav 24, karakterisert ved at den kationiske kvaternære ammoniumvinylmonomer tilsvarer formelen

35



40

hvor Z er nitrogen, X⁻ er et ikke-halogenanion, R er valgt fra gruppen bestående av -C(:O)O-, -C(:O)NH-, rettkjedede og forgrenede alkylengrupper, toverdige aromatiske grupper og toverdige alicykliske grupper, R³ er valgt fra gruppen bestående av hydrogen og metyl, R⁴ er rettkjedet eller forgrenet alkylen med opptil omtrent 20 karbonatomer, og R⁵, R⁶ og R⁷ er uavhengig hver rettkjedet eller forgrenet alkyl med opptil omtrent 20 karbonatomer.

26. Fremgangsmåte ifølge krav 24, karakterisert ved at X⁻ er valgt fra gruppen bestående av nitrat-, sulfat- og hydroksid-anioner, og R har opptil omtrent 20 karbonatomer.

27. Fremgangsmåte ifølge krav 26, karakterisert ved at X⁻ er et monometylsulfation og R er -C(:O)O-.

28. Fremgangsmåte ifølge krav 25, karakterisert ved at den ytterligere omfatter tilsetning til det flytende hydrokarbon av en antistatisk-forbedrende mengde av et middel valgt fra gruppen bestående av nitrilholdige polymerer, magnesium- og aluminium-overbaser og flerverdige metallsalter.

29. Fremgangsmåte ifølge krav 28, karakterisert ved at midlet er en nitrilholdig polymer med en molekylvekt på fra omtrent 1000 til omtrent 100.000 og er valgt fra gruppen bestående av kopolymerer av alkylvinylmonomerer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, kopolymerer av 1-alkener og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, og poly(butadien-akrylonitril)dioler.

30. Fremgangsmåte ifølge krav 29, karakterisert ved at den nitrilholdige polymer er valgt fra gruppen bestående av kopolymerer av alkylvinylmonomerer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5, og kopolymerer av 1-alkener med fra omtrent 6 til omtrent 28 karbonatomer og akrylonitril i et molart forhold på fra omtrent 2:1 til omtrent 1:5.

31. Fremgangsmåte ifølge krav 30,
karakterisert ved at kopolymeren ytterligere omfatter styrenmonomerenheter i et tallmessig gjennomsnittlig forhold mellom nitrilmonomerenheter og styrenmonomerenheter på fra omtrent 5:1 til omtrent 20:1.

5

32. Fremgangsmåte ifølge krav 30,
karakterisert ved at den nitrilholdige polymer er til stede i et forhold mellom nitrilpolymer og hydrokarbonoppløselig kopolymer på fra omtrent 9:1 til omtrent 1:9.

10

33. Fremgangsmåte ifølge krav 29,
karakterisert ved at den hydrokarbonoppløselige kopolymer og midlet tilsettes til det flytende hydrokarbon ved at dette tilsettes en blanding omfattende den hydrokarbonoppløselige kopolymer og midlet.

15

34. Fremgangsmåte ifølge krav 29,
karakterisert ved at det flytende hydrokarbon er et raffinert hydrokarbon inneholdende mindre enn omtrent 500 vektdeler pr. million svovel.

20

35. Fremgangsmåte ifølge krav 34,
karakterisert ved at det flytende hydrokarbon er valgt fra gruppen bestående av bensin, dieselmotordrivstoff og jetdrivstoff.

25

36. Hydrokarbonoppløselig kopolymer,
karakterisert ved at den omfatter en alkylvinylmonomer og en kationisk vinylmonomer i et molart forhold på fra omtrent 1:1 til omtrent 10:1, idet kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra omtrent 800 til 1.000.000.