NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 122714

Int. Cl. C 10 l 1/14 Kl. 23b-4/02
46a-81/14

Patentsøknad nr. 4769/68 Inngitt 28.XI 1968
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 31.V 1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 2.VIII 1971
Prioritet begjært fra: 30.XI 1967 Storbritannia, nr. 54213/68

Esso Research and Engineering Company,
Linden, N.J., USA.

Oppfinnere: Colin Aaron,
4 Fettisplace, Charlton, Wantage, Berkshire, England,
Alan Harold Edwards,
57 Avenue d'Auderghem, Brussel, Belgia
og
Keith Campbell Tessier,
4 Gary Court, Scotch Plains, N.J., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Brennstoffsammensetning inneholdende hellepunktnedsettende middel.

Foreliggende oppfinnelse angår en hydrokarbonbrennstoffsammensetning inneholdende hellepunktnedsettende middel.

Skjönt forskjellige hellepunktnedsettende midler er kjente og har vært anvendt, så har de hittil bare vært tilfredsstillende i forbindelse med middeldestillatbrennstoffer. Man har funnet det vanskelig å oppnå virksomme hellepunktnedsettende midler for restbrennstoffer eller flashdestillatbrennstoffer, skiferoljer eller råoljer. Man har nå oppdaget at visse polymere er virksomme som hellepunktnedsettende midler for slike brennstoffer.

En brennstoffsammensetning ifölge foreliggende oppfinnelse omfatter en större vektmengde av et hydrokarbonrest-brennstoff eller et flashdestillatbrennstoff, samt en mindre vektmengde av en olje-

löselig kopolymer av fra 99.5 - 70 molprosent av (A) etylen, og fra 0.5 til 30 molprosent av (B) ett eller flere substituerte etylener med en etylenisk dobbeltbinding og med en eller flere mettede lineære sidekjeder inneholdende minst 18 karbonatomer (og fortrinnsvis ikke mer enn 60 karbonatomer), og forutsatt at nevnte kopolymer har en midlere molekylvekt på over 1000 og forutsatt at nevnte kopolymer ikke er en dipolymer med en midlere molekylvekt på over 3000 av etylen og en vinyl- eller hydrokarbonsubstituert vinylester av karboksylsyre, idet kopolymeren eventuelt foruten komonomerene (A) og (B) også omfatter en komonomer (C) som kan være ett eller flere substituerte etylener som ikke inneholder lineære sidekjeder inneholdende minst 18 karbonatomer. Mengden av komonomer (C) i kopolymeren bör variere fra 0 til 29.5 molprosent.

Restholdige brennstoff er definert som brennstoff inneholdende residuer fra destillasjon av råolje eller skiferolje eller blandinger av disse. Vanligvis vil restholdige brennstoff, i det etterfölgende kun betegnet "brennstoffet" inneholde fra ca. 10 - 100 vektprosent, f.eks. fra 35 - 100 vektprosent av residua, og bör fortrinnsvis koke over 315.5°C ved atmosfærisk trykk, og vil vanligvis ha en kinematisk viskositet varierende fra 10 - 3500 cS ved 37.7°C. Viskositeten for visse voksholdige brennstoff kan imidlertid være vanskelig å måle nöyaktig ved 37.7°C, og det er velkjent at viskositeten for slike typer brennstoff måles ved hjelp av viskositeten ved en höyere temperatur. Viskositeten ved 37.7°C kan deretter oppnås ved en ekstrapolasjon på et R.E.F.U.T.A.S. viskositets-temperaturdiagram. Den ekstrapolerte kinematiske viskositet vil da falle i det önskede område ved 37.7°C. R.E.F.U.T.A.S. temperaturviskositetsdiagrammet er utformet av C.I. Kelly, M.S.C. Tech., F.I.C., M. Inst., P.T., A.M.I.A.E. Copyright reservert i Storbritannia og U.S.A. av Baird & Tatlock (LONDON) Ltd. Det er foretrukket å anvende brennstoffer med kinematiske viskositeter mellom 15 og 1500 cS ved 37.7°C, og spesielt godt egnet er brennstoffer hvor minst 30 vektprosent, fortrinnsvis minst 60 vektprosent koker over 260°C ved atmosfærisk trykk.

Foreliggende oppfinnelse kan således anvendes i forbindelse med lette, middels og tunge brennstoffer samt bunkerolje, og hvor viskositetene vil variere fra ca. 15 til ca. 2000 cS ved 37.7°C, men hvor den maksimale viskositet imidlertid vanligvis vil være ca. 1500 cS ved 37.7°C. Eksempler på egnede brennstoffer er beskrevet i Pt 3 Industrial and Marine Fuels of BS2689:1957.

Egnede brennstoff innbefatter også flashdestillatbrennstoff,

som er definert som destillatbrennstoff oppnådd ved en flashdestillasjon ved redusert trykk av de residua man oppnår ved en destillasjon av en råolje ved atmosfærisk trykk. Slike brennstoff fremstilles ved at en råolje destilleres under atmosfærisk trykk til en bunntemperatur på ca. 175°C, hvorved man oppnår et atmosfærisk residuum som deretter oppdeles ved hjelp av "flashing" under sterkt redusert trykk, til et "flashet" destillat og et vakuumresiduum. Under denne "flashdestillasjon" blir forvarmet tilförsel kontinuerlig fört inn i et "flashkammer", hvor fordampningen skjer under konstante likevektsbetingelser. Gassformede og flytende produkter blir kontinuerlig fjernet. Fraksjonering spiller i alt vesentlig ingen rolle under denne "flashing". Den temperatur ved hvilken "flashingen" utföres er begrenset av mulig krakking og karbonisering. Disse sidereaksjoner begynner vanligvis å opptre hvis temperaturen stiger over 205°C. "Flashingen" utföres ved sterkt redusert trykk for derved å sikre et höyt destillatutbytte fra et gitt atmosfærisk residuum.

Komonomer (B) kan være en monoetylenisk umettet ester, eter, styren, α-olefin eller halogenid, og alle disse forbindelser kan inneholde en eller flere mettede lineære sidekjeder inneholdende minst 18 karbonatomer.

Egnede eksempler på komonomer (B) er följende:

B(1) Estere av umettede monokarboksylsyrer. Man kan således anvende estere av C_3 til C_6 monokarboksylsyrer, f.eks. estere av akrylsyre, metakrylsyre, tiglinsyre, angelinsyre og senecionsyrer, f.eks. behenylakrylat, eicosanylakrylat, behenylmetakrylat eller rettkjedede mettede C_{18}- til C_{40}-, f.eks. C_{30}-alifatiske estere av akrylsyre eller metakrylsyre.

B(2) Mono- eller polyestere av umettede dikarboksylsyrer. Man kan således anvende estere av maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, mesakonsyre eller citrakonsyrer, f.eks. monobehenylfumarat, dibehenylfumarat, mono- eller di-behenylmaleat, eller C_{20} alkyl-mono- eller di-estere av fumarsyre eller maleinsyre. Disse estere kan naturligvis være blandede mono- eller di-alkylestere, f.eks. blandede C_{18} til C_{26}, C_6 til C_{20} alkylestere av maleinsyre eller fumarsyre.

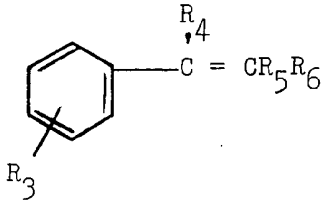
I tilfellene B(1) og B(2) kan syredelen eventuelt ikke inneholde en mettet lineær sidekjede inneholdende minst 18 karbonatomer, og derfor må den del som er avledet fra alkoholen inneholde en slik sidekjede. Hvis det er önskelig, kan naturligvis også syredelen inneholde en slik önsket lineær sidekjede på minst 18 karbonatomer. Man kan således f.eks. anvende behenakrylsyreestere.

B(3) Umettede estere av mettede monokarboksylsyrer. Man kan således anvende vinyl-, allyl- eller substituert vinyl- eller allylestere av C_{19} til C_{60} monokarboksylsyrer. Spesifikke eksempler er allylbehenat, vinylbehenat, vinylnonadekanoat, vinylestere fremstilt fra blandede C_{20} til C_{30} lineære monokarboksylsyrer, og isopropenylbehenat. Videre kan substituenten i vinyl- eller allyl-gruppen inneholde en lineær sidekjede inneholdende fra 18 til 60 karbonatomer. Man kan således anvende behen-1-enyl-acetat eller behen-1-enyl-behenat.

Hvis kopolymerens midlere molekylvekt er over 3000, så kan komonomer B(3) bare brukes hvis en annen type komonomer og etylen også anvendes i kopolymeren.

B(4) Umettede etere. Man kan således anvende vinyl- eller allyl- eller andre alkenyletere med formelen $R_1 - I - R_2$, hvor R_1 representerer en vinyl- eller allyl- eller en annen alkenylgruppe og R_2 representerer en alkylgruppe. Både R_1 og R_2 kan inneholde en lineær sidekjede på minst 18 karbonatomer, f.eks. man kan anvende behenylvinyleter eller nonadekylallyleter.

B(5) Hydrokarbylsubstituerte styrener, f.eks. alkylerte styrener med formelen:



hvor en eller flere av gruppene R_3, R_4, R_5 og R_6 inneholder en lineær sidekjede med minst 18 karbonatomer. De andre gruppene kan i dette tilfelle være hydrogen eller alkyl, f.eks. metyl. Man kan således anvende α-behenyl-styren eller p-behenyl-styren.

B(6) α-olefiner inneholdende en lineær sidekjede med minst 18 karbonatomer, f.eks. eicos-1-en, tetracos-1-en, eller 3-metyl-tetracos-1-en.

B(7) Halogenider inneholdende lineær sidekjede med minst 18 karbonatomer. Man kan således anvende halogenider med formelen

$$CR_7R_8 = CR_9X$$

hvor X er klor-, brom- eller jodatom, og hvor en eller flere av gruppene R_7, R_8 eller R_9 er hydrokarbyl og inneholder den angitte lineære sidekjede, idet de andre gruppene da kan være hydrokarbyl eller hydrogen. Man kan således anvende eicos-1-enyl-klorid.

Komonomer (C) som eventuelt kan være tilstede i kopolymeren,

kan være en etylenisk umettet syre eller et salt av denne, en ester, et amid eller et imid, et anhydrid, et amin, en hydroksyforbindelse eller et nitril, og alle disse må være forbindelser som ikke inneholder en mettet lineær sidekjede med minst 18 karbonatomer. Komonomer (C) inneholder fortrinnsvis fra 3 til 40 karbonatomer per molekyl.

Egnede etylenisk umettede monokarboksylsyrer omfatter således akrylsyre, metakrylsyre, vinyleddiksyre, angelinsyre, tiglinsyre, undecylensyre, oleinsyre og elaidinsyre. Egnede etylenisk umettede dikarboksylsyrer omfatter maleinsyre, fumarsyre, mesaconsyre, citrakonsyre, itakonsyre, trans- og cis-glutakonsyrer. Andre etylenisk umettede polysyrer, som f.eks. cis- og trans-aconitinsyrer kan også anvendes.

Eksempler på egnede estere av umettede syrer er C_1 til C_{17} rettkjedede alkylestere av ovennevnte syrer, og man kan enten anvende mono- eller di-estere av umettede dikarboksylsyrer. Man kan også anvende estere med forgrenede sidekjeder, f.eks. oksoestere av etylenisk umettede estere, forutsatt at disse ikke inneholder en lineær sidekjede inneholdende mer enn 17 karbonatomer. Man kan således anvende metyl-, etyl-, isobutyl-, isopropyl-, n-butyl-, oktyl-, 2-etylheksyl-, decyl-, dodecyl-, heptadecylestere av akryl- eller metakrylsyre eller mono- eller di-metyl-, etyl-, n-butyl-, heksylestere av fumarsyre, maleinsyre eller citrakonsyre.

Egnede etylenisk umettede amider omfatter de som tilsvarer de ovennevnte syrer, og i dette tilfelle kan man anvende både mono- og polyamider, og man kan anvende egnede anhydrider og imider (hvor disse eksisterer) tilsvarende de ovennevnte syrer. Egnede salter er ammonium eller metallsalter, f.eks. natrium eller kaliumsalter av ovennevnte syrer. Man kan således f.eks. anvende maleinsyreanhydrid, maleinimid, akrylamin, metakrylamid, citrakonamider, itakonimid, n-alkyl-maleinimider inneholdende inntil 17 karbonatomer i eventuelt tilstedeværende sidekjeder.

Eksempler på egnede etylenisk umettede hydroksyforbindelser innbefatter monoalkoholer, polyoler og fenoliske forbindelser. Eksempler på egnede monoalkoholer er allylalkohol, but-1-en-1-ol, heks-2-en-1-ol, hydroksyetyl-metakrylat, eicos-4-en-1-ol, 1-metyl-heks-2-en-1-ol, 7-metyleicos-2-en-1-ol, eller 1-1-dimetyl-heks-2-en-1-ol, dioler omfatter but-2-en-1, 4-diol. Eksempler på egnede fenoler innbefatter fenoler med en umettet sidekjede f.eks. para-allyl-fenol (chavicol).

Egnede etylenisk umettede aminer og nitriler omfatter allylamin, allylcyanid, 1-amino-but-2-en, 1-amino-heks-5-en, 1-amino-nona-

decen-18-en, 1-amino-but-3-en, dimetylaminoetyl-metakrylat, dimetylaminometylakrylat, dietylaminometylmetakrylat, akrylnitril og metakrylnitril.

Andre egnede eksempler på komonomer (C) omfatter α-olefiner, en eter, f.eks. en alkenylalkyleter, styren eller et substituert styren, alkenylhalogenider (f.eks. et vinyl eller allylhalogenid), et umettet aldehyd eller et umettet keton. Eksempler på α-olefiner er prop-1-en, but-1-en, heks-1-en, dek-1-en, og dodek-1-en, nonadek-1-en, mens eksempler på egnede alkenylalkyletere er vinylmetyleter, vinyletyleter, vinyl-n-oktyleter, vinyl-n-heptadecyleter, allylmetyleter, allyl-n-heksyleter og allyl-n-heptadecyleter.

Egnede hydrokarbylsubstituerte styrener omfatter alkylsubstituerte styrener hvor substituentene sitter i benzenringen eller er knyttet til α-karbonatomet i vinylgruppen nærmest benzenringen, f. eks. α-metyl, α-etylstyren, p-metylstyren, p-etylstyren og p-n-heptadecylstyren.

Eksempler på vinyl eller allylhalogenid er vinylklorid, vinylbromid og allylklorid.

Egnede umettede aldehyder og ketoner omfatter akrolein, metylvinylketon, n-heptadecylvinylketon og cinnamaldehyd.

Den resulterende kopolymer inneholder fra 99.5 til 70 molprosent (fortrinnsvis fra 99 til 80 molprosent) etylen, fra 0.5 til 30 molprosent (fortrinnsvis fra 1 til 20 molprosent) av komonomer (B) og fra 0 til 29.5 molprosent (fortrinnsvis fra 0 til 17.5 molprosent) av komonomer C. Dette betyr at vektforholdet varierer alt etter molekylvekten på komonomer (B), og molekylvekten for komonomer (C) hvis den anvendes.

For kopolymere av etylen og komonomer (B) (f.eks. fra C_{18} til C_{30} alifatiske estere av akrylsyre eller metakrylsyre, C_{20} monoalkylestere av fumarsyre eller maleinsyre og fra C_6 til C_{20} alkylestere av fumarsyre eller maleinsyrer), inneholder kopolymeren således vanligvis fra 90 til 60 vektprosent etylen.

En fremgangsmåte for å fremstille nevnte kopolymere omfatter at de nevnte monomere föres inn i en rörformet reaktor som på forhånd er renset med nitrogen. En mindre mengde oksygen, vanligvis fra 0.005 til 0.05 vektprosent basert på vekten av etylenet, föres også inn i reaktoren. Alternativt kan man anvende en peroksydinitiator, f.eks. di-t-butylperoksyd, eller en blanding av peroksydinitiator og oksygen istedenfor oksygen alene. Videre kan man anvende et lösningsmiddel,

f.eks. benzen, vann, mettede hydrokarboner (heptan) eller metanol. Trykket bör holdes på mellom 60 og 2700 atmosfærer, fortrinnsvis mellom 135 og 2000 atmosfærer. Temperaturen bör holdes på mellom 40° og 300°C, fortrinnsvis mellom 70° og 250°C.

Nevnte kopolymere kan videre fremstilles på porsjonsvis basis. Dette krever vanligvis et lösningsmiddel for reaktantene og som sådant kan man f.eks. anvende toluen, heksan, benzen, t-butylalkohol, vann eller cykloheksan. Initiatorforbindelsen kan være enhver peroksydforbindelse, f.eks. di-t-butylperoksyd eller lauroylperoksyd. Alternativt kan man anvende en azoforbindelse, f.eks. azo-bisisobutyronitril. Temperaturen ved polymerisasjonsreaksjonen er avhengig av den spesielle peroksydinitiator man anvender, men bör være tilstrekkelig höy til at man får en tilstrekkelig dekomponering av startforbindelsen. Denne temperatur vil vanligvis ligge mellom 90° og 300°C. For di-tert-butylperoksyd er den mest egnede temperatur et sted mellom 130° og 160°C, mens man for lauroylperoksyd finner den mest egnede temperatur mellom 60° og 120°C. Trykket bör variere fra 60 til 1000 atmosfærer, fortrinnsvis fra 75 til 667 atmosfærer. Autoklaven eller et utstyr av lignende type som inneholder lösningsmidler, initiatoren og det substituerte etylen renses med nitrogen og deretter med etylen för man tilförer en tilstrekkelig mengde etylen til å gi det forönskede trykk og hvoretter det hele oppvarmes til reaksjonstemperaturen. Under polymerisasjonen tilföres ytterligere etylen for å holde trykket på det önskede nivå. Ytterligere mengde initiator og/eller lösningsmiddel og/eller substituert etylen kan også tilsettes under reaksjonen. Etterat polymerisasjonen er ferdig blir fritt lösningsmiddel og uomsatte monomere fjernet ved stripping eller på en annen hensiktsmessig måte.

Kopolymere anvendbare i foreliggende oppfinnelse har fortrinnsvis en midlere molekylvekt på over 3000, f.eks. over 3500 eller fra 3000 til 60 000 slik dette kan måles ved dampfaseosometri (ved å anvende et Mechrolab dampfaseosometer modell 301A) og/eller membranosometri (ved å anvende et Mechrolab membranosometer modell 501). Den midlere molekylvekt på kopolymer anvendt i foreliggende oppfinnelse bör fortrinnsvis være mellom 3000 og 30 000, f.eks. mellom 4000 og 20 000. Det er underforstått at den midlere molekylvekt for disse kopolymere vil være avhengig av det trykk, den temperatur og den initiatorkonsentrasjon som anvendes under polymerisasjonen.

Den kopolymermengde som anvendes i blandinger ifölge fore-

liggende oppfinnelse bör fortrinnsvis være slik at den gir konsentrasjoner på mellom 0.0001 og 10 %, f.eks. mellom 0.0005 og 0.5 vektprosent basert på vekten av restbrennstoffet eller flashdestillatbrennstoffet.

Foreliggende kopolymere finner også anvendelse i visse typer brennstoff, f.eks. i lette drivstoffoljer hvor deres nærvær reduserer störrelsen av de vokspartikler som skilles ut. Nettopp i disse typer oljer har man et problem med denne voksutskillelse. Voksen som er tilstede som en fast fase i slike brennstoff ved normale lagringstemperaturer har en tendens til langsomt å agglomerere, og det dannes partikler av en slik störrelse at de blokkerer filterne i brenneren, noe som resulterer i et tap av brennstoff til brenneren foruten at flammen kan slukke. Kopolymere som anvendes i foreliggende oppfinnelse kan tilsettes brennstoff og flashdestillater og de reduserer störrelsen på vokspartiklene, noe som gjör at de lettere passerer filterne.

Tilblandingen av ovennevnte kopolymere i brennstoffet kan lettes ved at man först fremstiller kopolymerkonsentrater i egnede hydrokarboner. Eksempler på egnede hydrokarboner er de som inneholder större mengder aromatiske hydrokarboner, f.eks. toluen, xylen, kerosenekstrakter, f.eks. av den type som har et höyt innhold av aromatiske forbindelser og som kan utskilles fra et råkerosen ved en flytende svoveldioksyd-ekstraksjonsprosess. Andre egnede lösningsmidler er voks av den type som oppnås uten rensing eller raffinering fra avvoksningsprosesser for smöreoljer. Slike vokser har vanligvis smeltepunkter på mellom 20° og 62°C og et oljeinnhold varierende fra 5 - 50 vektprosent.

Foreliggende kopolymere kan også anvendes i restbrennstoff eller flashdestillatbrennstoff sammen med andre additiver av den type som vanligvis tilsettes brennstoff, f.eks. rusthemmende midler, demulgeringsmidler, korrosjonshemmende midler, antioksydasjonsmidler eller dispersjonsmidler, eller andre hellepunktnedsettende midler.

Eksempel 1

Kopolymere av etylen/vinylacetat/blandet di-C_{20-22}-fumarat ble fremstilt på följende måte.

Det blandede di-C_{20-22}-fumarat ble fremstilt fra en kommersielt tilgjengelig syre "Safacid 20-22" og som i alt vesentlig består av en blanding av 50 % arachidinsyre og 50 % beheninsyre.

En 1 liters autoklav av rustfritt stål og utstyrt med en

magnetisk rörer ble tilsatt benzen og en förste tilsetning av vinylacetat og di-C_{20-22}-fumaratet og deretter renset med nitrogen og deretter med etylen. Autoklaven ble så oppvarmet til reaksjonstemperaturen og så satt under trykk med etylen til reaksjonstrykket. Lauroylperoksyd som en 12.5 vektprosents lösning i benzen ble deretter fört inn i autoklaven i löpet av 4.5 timer. Samtidig med dette ble en lösning av vinylacetat og di-C_{20-22}-fumarat i benzen fört inn i autoklaven i löpet av 4 timer. Trykket i autoklaven ble i alt vesentlig holdt konstant under reaksjonen ved langsomt å före inn mere etylen. Temperaturen i autoklaven ble også holdt i alt vesentlig konstant. Etterat tilsetningen av lauroylperoksydlösningen var ferdig, ble reaksjonsblandingen avkjölt og trykket senket. Fritt lösningsmiddel og uomsatte monomere ble deretter fjernet ved destillasjon, og tilbake fikk man den forönskede kopolymer.

Presise reaksjonsbetingelser for hver enkelt kopolymer er angitt i tabell I.

Disse kopolymere ble tilsatt i en 0.15 vektprosent konsentrasjon til et residualt brennstoff fremstilt av en nord-afrikansk råolje ved en destillasjon til en slutt-damptemperatur på 375°. Dette brennstoff hadde et övre hellepunkt på +43.3°C (slik dette kunne bestemmes ved Institute of Petroleum Method 15/67), en kinematisk viskositet ved 50°C på 325.5 cS, et karboninnhold på 86.6 vektprosent og et hydrogeninnhold på 12.8 vektprosent. Den kinematiske viskositet for dette brennstoff kunne ikke bestemmes ved 37.7°C. Det bestod av 100 % residua. Nevnte kopolymere ble også tilsatt som 0.02 vektprosents konsentrasjoner til en lett brenselsoljeholdig rest med et övre hellepunkt på +10°C (I.P. method 15/67), viskositet på 26.7 cS ved 50°C og 43.7 cS ved 37.7°C, et karboninnhold på 86.3 vektprosent og et hydrogeninnhold på 12.4 vektprosent samt en spesifikk vekt ved 15°C på 0.921.

For hver blanding ble det övre hellepunkt bestemt idet man anvendte Institute of Petroleum Method 15/67.

Tabell I

Polymerfremstilling	1	2	3	4
Reaksjonstrykk (atmosfærer)	←———	200	———→	
Reaksjonstemperatur (°C)	←———	80	———→	
Opprinnelige tilsetninger				
Benzen (ml)	←———	100	———→	
Vinylacetat (ml)	100	60	60	60
di-C_{20-22}-fumarat (gram)	10	7	14	3
Tilførselshastigheter				
Initiator (ml/time)*	20	20	20	20
I löpet av en total tid (timer)	4.25	4.25	4.25	4.25
Komonomere/benzenforhold **	1/1/2	1/1/2	1/2/3	5/2/10
ml/time	40	25	37.5	25
I löpet av total tid (timer)	4	4	4	4
Utbytte (gram)	190	170	103	53
Vektprosent vinylacetat i kopolymer	25	35	9	24
Vektprosent di-C_{20-22}-fumarat i kopolymer	26.3	19	62	28
Molekylvekt***	3800	4300	2100	1800
Övre hellepunkt i residualt brennstoff (°C)	43.3	26.6	29.0	29.0
Övre hellepunkt i lett brenselolje (°C)	+10.0	-6.6	-6.6	-1.1

* 12.5 vektprosents lösning av lauroylperoksyd i benzen

** Blanding per vektprosent av vinylacetat/di-C_{20-22}-fumarat/benzen

*** Midlere molekylvekt bestemt i o-diklorbenzen ved 130°C.

Eksempel 2

Det ble fremstilt kopolymere av etylen/vinylacetat/blandet C_{20-22}-metakrylat. Reaksjonsbetingelsene var som angitt i tabell I, idet kopolymere 5 - 8 tilsvarer kopolymere 1 - 4 henholdsvis, bortsett fra at man i hvert tilfelle anvendte C_{20-22}-metakrylat istedenfor di-C_{20-22}-fumarat.

De fremstilte kopolymere ble bedömt i konsentrasjoner på 0.15 vektprosent i restbrennstoffet og i en konsentrasjon på 0.02 vektprosent i den lette brenselsolje som er beskrevet i eksempel I.

Tabell II

Polymer	5	6	7	8
Utbytte (gram)	121	170	106	114
Vektprosent vinylacetat i kopolymer	15	15	2.6	20
Vektprosent C_{20-22}-metakrylat i kopolymer	41	19	60	8
Molekylvekt*	4500	4400	3800	4600
Övre hellepunkt for residualt brennstoff (°C)	32.2.	32.2	35.0	32.2
Övre hellepunkt lett brensel-olje (°C)	-9.5	-3.8	+7	-9.5

Eksempel 3

Fremgangsmåte fra eksempel 2 ble gjentatt, men de anvendte kopolymere var etylen/vinylacetat/vinylbehenat. Reaksjonsbetingelsene var som i eksempel 2, idet kopolymere 9 - 12 tilsvarer kopolymere 5 - 8 henholdsvis, bortsett fra at man anvendt vinylbehenat istedenfor C_{20-22}-metakrylat.

Man oppnådde følgende resultater:

Tabell III

Polymer	9	10	11	12
Utbytte (gram)	163	148	157	129
Forsåpningstall slik dette kunne bestemmes ved ASTM Method nr. D94	178	140	149	140
Övre hellepunkt i °C for resi-dualt brennstoff (0.15 vektprosent)	+15.5	32.2	29.0	32.2
Övre hellepunkt i °C for lett brenselolje (0.02 vektprosent)	-9.5	+0.5	-6.6	+0.5
Molekylvekt	2700	2900	2500	3600

Eksempel 4

En kopolymer av etylen/blandet C_{20-22}-fumarat ble fremstilt i alt vesentlig ved den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 1.

En 1 liters autoklav av rustfritt stål og utstyrt med en magnetisk rörer ble tilsatt 10 ml vinylacetat og en förste tilsetning på 150 ml av en 3 vektprosents lösning av di-C_{20-22}-fumarat i benzen for polymer 13 og 150 ml av en 10 vektprosents lösning av di-C_{20-22}-fumarat i benzen for polymer 14. Etterat autoklaven var satt under trykk på 200 atmosfærer og oppvarmet til 80°C, ble lauroylperoksyd tilsatt som en 12.5 vektprosents lösning i benzen med en hastighet på 20 ml per time i totalt 4.5 timer. Samtidig ble vinylacetatet tilsatt i löpet av 4 timer med en hastighet på 28 ml per time. Trykket ble i alt vesentlig holdt konstant under reaksjonen ved langsomt å tilföre

mer etylen. Temperaturen ble også holdt i alt vesentlig konstant. Etter avkjöling ble trykket senket, og fritt lösningsmiddel og uomsatte monomere ble fjernet, hvorved man fikk de önskede kopolymere 13 og 14.

Disse kopolymere ble tilsatt i mengder tilsvarende 0.3 vektprosent til restbrennstoffet og i konsentrasjoner tilsvarende 0.02 vektprosent til den lette brenselolje som er angitt i eksempel 1.

De övre hellepunkt for disse blandinger ble bestemt ved Institute of Petroleum Method 15/67 (tabell IV).

Tabell IV

Polymer	13	14
Utbytte (gram)	104	110
Vektprosent C_{20-22}-fumarat i kopolymer	4.5	14
Övre hellepunkt (°C) for restbrennstoff	32.2	35.0
Övre hellepunkt (°C) for lett brenselolje	-6.6	-6.6
Molekylvekt*	3600	2800

*Midlere molekylvekt bestemt i o-diklarbenzen ved 130°C.

Patentkrav

1. Brennstoffsammensetning inneholdende hellepunktnedsettende middel, karakterisert ved at den består av en större vektmengde av et hydrokarbon-restbrennstoff eller et flash-destillatbrennstoff samt en mindre vektmengde av en oljelöselig kopolymer av 99.5 til 70 molprosent av (A) etylen og fra 0.5 til 30 molprosent av (B) ett eller flere substituerte etylener med en etylenisk dobbeltbinding og med en eller flere mettede lineære sidekjeder inneholdende minst 18 karbonatomer, og forutsatt at nevnte kopolymer har en midlere molekylvekt på over 1000 og forutsatt at nevnte kopolymer ikke er en dipolymer med en midlere molekylvekt på over 3000 av etylen og en vinyl eller hydrokarbyl-substituert vinylester av en karboksylsyre, idet kopolymeren eventuelt foruten komonomerene (A) og (B) også omfatter en komonomer (C) som kan være ett eller flere substituerte etylener som ikke inneholder en lineær sidekjede inneholdende minst 18 karbonatomer.

2. Sammensetning ifölge krav 1, karakterisert ved at restbrennstoffet inneholder fra 35 til 100 vektprosent residuum.

3. Sammensetning ifölge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den har en kinematisk viskositet fra 10 - 3500 cS ved 37.7°C, fortrinnsvis mellom 15 og 1500 cS ved 37.7°C.

4. Sammensetning ifölge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst 60 vektprosent av brennstoffet koker over 260°C ved atmosfærisk trykk.

5. Sammensetning ifölge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymerens midlere molekylvekt er mellom 3000 og 60 000, fortrinnsvis mellom 4000 og 20 000.

6. Sammensetning ifölge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at enhver mettet lineær sidekjede i komonomer (B) ikke inneholder mer enn 60 karbonatomer.

7. Sammensetning ifölge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer B er en ester av en mettet monokarboksylsyre, fortrinnsvis en ester av en C_{30}-C_{60} umettet monokarboksylsyre.

8. Sammensetning ifölge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at esteren er en rettkjedet, mettet C_{18}-C_{40} alifatisk ester av akryl- eller metakrylsyre.

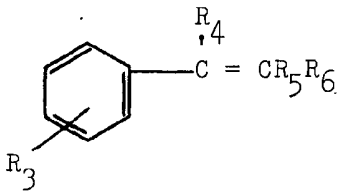
9. Sammensetning ifölge ethvert av kravene 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer B er en mono- eller polyester av en umettet di-karboksylsyre, fortrinnsvis en mono- eller di-C_{18} - C_{40} alkylester av maleinsyre eller fumarsyre, eller en blanding av disse.

10. Sammensetning ifölge ethvert av kravene 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer B er en umettet ester av en mettet monokarboksylsyre, og ved at kopolymeren ikke er en dipolymer med en midlere molekylvekt på minst 3000.

11. Sammensetning ifölge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at esteren er en vinyl- eller allylester av en C_{19} - C_{60} monokarboksylsyre.

12. Sammensetning ifölge ethvert av kravene 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer B er en umettet eter med formelen R_1-O-R_2, hvor R_1 representerer en alkenylgruppe og R_2 representerer en alkylgruppe.

13. Sammensetning ifölge ethvert av kravene 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer B er et alkylert styren med formelen



hvor en eller flere av gruppene R_3, R_4, R_5 og R_6 inneholder en lineær sidekjede med minst 18 karbonatomer og hvor de eller den andre gruppe er hydrogen eller alkyl.

14. Sammensetning ifölge ethvert av kravene 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer B er et halogenid med formelen $CR_7R_8 = CR_9X$ hvor X er et kloratom, bromatom eller jodatom, og hvor en eller flere av gruppene R_7, R_8 og R_9 er hydrokarbyl og inneholder en lineær sidekjede med minst 18 karbonatomer, idet de andre da er hydrokarbyl eller hydrogen.

15. Sammensetning ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) inneholder fra 3 - 40 karbonatomer per molekyl.

16. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er en etylenisk umettet mono- eller di-karboksylsyre.

17. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er en C_1 - C_{17} rettkjedet eller forgrenet alkylester av en umettet monokarboksylsyre eller en C_1 - C_{17} rettkjedet alkylmono- eller di-ester av en umettet di-karboksylsyre.

18. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er et amid, et imid, et anhydrid eller et salt av en etylenisk umettet karboksylsyre.

19. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er en etylenisk umettet hydroksyforbindelse.

20. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er et etylenisk umettet amin eller nitril.

21. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er et α-olefin.

22. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er en alkenylalkyleter, et umettet aldehyd eller et umettet keton.

23. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er styren eller et hydrokarbylsubstituert styren.

24. Sammensetning ifölge krav 1 eller 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at komonomer (C) er et alkenylhalogenid.

25. Sammensetning ifölge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeren inneholder fra 99 til

80 molprosent etylen, fra 1 til 20 molprosent komonomer (B) og fra 0 til 17.5 molprosent av komonomer (C).

26. Sammensetning ifölge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeren anvendes i mengder fra mellom 0.0001 og 10 vektprosent basert på vekten av restbrennstoffet eller flashdestillatbrennstoffet.

Anførte publikasjoner:
Norsk patent nr. 101.546
Britisk patent nr. 1.068.000
Tysk utl.skrift nr. 1.147.799
U.S.patent nr. 3.341.309