



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **304077**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 10 L 1/18

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19914443	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	13.11.1991	søknadsnummer	
(24) Løpedag	13.11.1991	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	15.05.1992	(30) Prioritet	14.11.1990, DE, 4036227
(45) Meddelt dato	19.10.1998		

(73) Patenthaver	BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, DE
(72) Oppfinner	Gerd Konrad, Limburgerhof, DE
	Bernd Wenderoth, Lampertheim, DE
	Klaus Barthold, Mannheim, DE
	Erich Schwartz, Ludwigshafen, DE
	Hans-Juergen Raubenheimer, Ketsch, DE
	Heinrich Hartmann, Limburgerhof, DE
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Jordolje-mellomdestillater med forbedrede flytegenskaper i kulde**

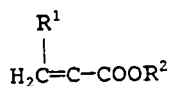
(56) Anførte publikasjoner EP A3 384367

(57) Sammendrag

Jordolje-mellomdestillater med forbedrede flytegenskaper i kulde som inneholder små mengder av

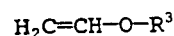
A) vanlige flytforbedrere på etylenbasis og

B) kopolymerer, som i en grad på minst 70 vekt% består av én eller flere monomerer så vel med formel I som også med formel II,



(I)

og



(II)

hvor

R¹ står for hydrogen eller metyl, R² for C₈- til C₁₈-alkyl, og R³ for C₁₈- til C₂₈-alkyl, idet vektforholdet mellom A og B er 40 : 60 til 95 : 5.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører jordolje-mellomdestillater med forbedrede flytegenskaper i kulde, og det særegne ved mellomdestillatene i henhold til oppfinnelsen er at de inneholder 50-5000 ppm av en blanding av

- 5 A) vanlige flytforbedrere på etylenbasis og
B) kopolymerer, som består av minst 70 vekt% av én eller flere monomerer med formel I og formel II,



hvor

- 15 R^1 står for hydrogen eller metyl, R^2 for C_8 - til C_{18} -alkyl, og R^3 for C_{18} - til C_{28} -alkyl, idet vektforholdet mellom A og B er 40 : 60 til 95 : 5.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

- 20 Oppfinnelsen angår således jordolje-mellomdestillater som inneholder små mengder av et vanlig flytforbedrende middel på etylenbasis og kopolymerer av etylenisk umettede estere av karboksylsyrer og langkjedede n-alkanoler med langkjedede alkylvinyletere, og som utmerker seg ved forbedrede
25 flytegenskaper i kulde.

- Mellomdestillater, så som gassoljer, dieseloljer eller fyringsoljer, som utvinnes ved destillasjon av jordoljer, har forskjellige innhold av paraffiner alt etter jordoljens opprinnelse, og avhengig av bearbeidingsmåten i raffineriet.
30 Spesielt bestemmes kuldeflytforholdene for slike destillater av andelen av langkjedede n-paraffiner. Ved avkjøling utskilles n-paraffinene som plateformede krystaller som griper inn i hverandre som tannhjul og som bygger opp et tredimensjonalt nettverk (korthusstruktur) hvor det innesluttet store mengder
35 av destillat som ennå er flytende og som således gjøres ubevegelig. Parallelt med krystalliseringen av n-paraffinene finner det sted en reduksjon i flytevnen og en økning i viskositeten. På grunn av dette vanskeliggjøres tilførselen av mellomdestillatene til forbrenningsaggregatene, de utfelte
40 paraffiner tilstopper filtere foran forbrenningsaggregatene,

slik at tilførselen i ekstreme tilfeller kan stoppe fullstendig opp.

Det har lenge vært kjent at tilstoppingen av filtere ved lave temperaturer kan motvirkes ved tilsetning av såkalte flytforbedrere. Ved kimdannelse sørger additivene for at det dannes mange små paraffinkrystaller i stedet for få store. Samtidig endres paraffinkrystallenes krystallmodifikasjon, slik at de ovenfor beskrevne små plater ikke dannes. De paraffinkrystaller som dannes ved nærvær av flytforbedrende midler, er så små at de kan passere filtrene, eller det bygges opp en filterkake som er gjennomtrengelig for den ennå flytende andel av mellomdestillatet, slik at det også ved lave temperaturer sikres en drift uten forstyrrelser.

I økende grad forekommer det ved raffineriene mellomdestillat-snitt hvor standard-flytforbedrerne oppviser utilstrekkelig virkning eller overhodet ingen virkning. Dette er spesielt tilfelle ved såkalte høysnittoljer, det vil si fraksjoner med høyt sluttkokepunkt (kokeslutt > 370°C). Kokeegenskapene er imidlertid ikke det eneste kriterium. Det forekommer således at standardflytforbedringsmidlet oppviser god virkning i den ene av to fraksjoner med kokekurver som ligner hverandre, men hvor basisråoljene har forskjellig opprinnelsessted, men ikke i den andre. Flytforbedringsmidlenes virkning blir i henhold til DIN 51 428 bestemt indirekte ved måling av "kaldfiltertilstoppingspunktene", ("Cold Filter Plugging Points" CFPP).

Som standard kaldflytforbedringsmidler anvendes i og for seg kjente etylenkopolymerer, fremfor alt kopolymerer av etylen og umettede estere, slik de f.eks. beskrives i DE-A-2 102 469 eller i EP-A-84 148.

I teknikken er det imidlertid nødvendig med nye flytforbedrere eller kombinasjoner av slike, som også viser god virkning ved de ovenfor beskrevne kritiske oljer.

Fra DE-A-1 645 785 er anvendelsen av polymerer med ufor-grenede, mettede sidekjeder med minst 18 karbonatomer for nedsettelse av flytepunktet for voksholdig brenselolje kjent. Disse er f.eks. homo- eller kopolymerer av alkylestere av umettede mono- eller dikarboksylsyrer, samt homo- eller kopolymerer av forskjellige alkylvinyletere.

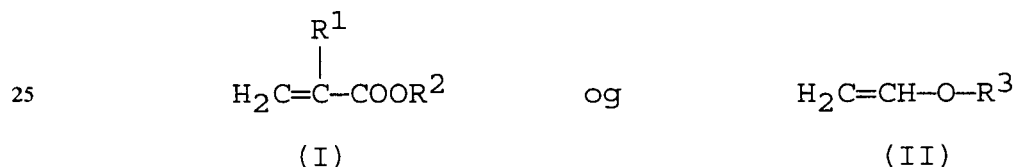
DE-A-2 047 448 beskriver tilsetningen av en blanding som består av polyvinyletere og etylen-vinylacetat-kopolymerer til paraffinbaserte råoljer.

I EP-A-360 419 beskrives mellomdestillater som inneholder polymerer av vinyletere med hydrokarbonrester med 1
5 til 17 karbonatomer. Som komonomerer nevnes bl.a. hhv. alkylakrylater og -metakrylater. I eksemplene beskrives imidlertid bare polymerer av alkylvinyletere med inntil 4 karbonatomer i sidekjeden. Disse C₁- til C₄-vinyletere er kopolymerisert med
10 hhv. malein- og fumarsyrederivater. Eksempler på kopolymerer med akrylsyrederivater er ikke angitt. De angjeldende additiver kan anvendes sammen med andre flytforbedrende midler.

Når det gjelder midlenes virkning som kuldeflytforbedrere i mellomdestillater, er disse polymerer imidlertid
15 ikke tilfredsstillende.

Oppgaven er derfor å finne tilsetninger som oppviser en bedre virkning som kuldeflytforbedrere til mellomdestillater.

I henhold til dette ble det nå funnet at jordoljemellomdestillater som inneholder små mengder av A kjente
20 flytforbedrere på etylenbasis og B kopolymerer som i en grad på minst 70 vekt% består av én eller flere monomerer med såvel formel I som også formel II



hvor

30 R¹ betyr hydrogen eller metyl,
R² betyr C₈- til C₁₈-alkyl, og
R³ betyr C₁₈- til C₂₈-alkyl,

oppfyller disse krav, og dette er grunnlaget for den foreliggende oppfinnelse.

35 Vektforholdet mellom monomerer ifølge formel I og monomerer ifølge formel II ligger fordelaktig mellom 10 : 90 og 95 : 5, foretrukket mellom 40 : 60 og 95 : 5, og spesielt foretrukket mellom 60 : 40 og 90 : 10. Forholdet mellom flytforbedrer A og kopolymer B ligger mellom 40 : 60 og 95 :
40 5, foretrukket mellom 60 : 40 og 95 : 5, og spesielt foretrukket mellom 70 : 30 og 90 : 10.

Alkylrestene R^2 og R^3 er fortrinnsvis rettkjedede og uforgrenede. De kan imidlertid inneholde inntil 20 vekt% cykliske og/eller forgrenede andeler.

Eksempler på monomerer ifølge formel I er n-oktyl(met)-akrylat, n-decyl(met)akrylat, n-dodecyl(met)akrylat, n-tetradecyl(met)akrylat, n-heksadecyl(met)akrylat og n-oktadecyl(met)akrylat, samt blandinger av disse.

Eksempler på monomerer ifølge formel II er n-oktadecylvinyleter, n-eicosylvinyleter, n-docosylvinyleter, n-tetradecylvinyleter, n-heksacosylvinyleter og n-oktacosylvinyleter, samt blandinger av disse.

Kopolymerene B består i en grad på minst 70 vekt% av monomerer ifølge formlene I og II. I tillegg kan de inneholde inntil 30 vekt% av andre etylenisk umettede monomerer, som f.eks. styren, alkylstyrener, rettkjedede eller forgrenede olefiner med 2 - 16 karbonatomer, vinylestere av C_1 - til C_5 -karboksylsyrer, akrylnitril, N-alkyl-substituerte akrylamider, N-holdige, etylenisk umettede heterocykliske forbindelser, så som vinylpyrrolidon, vinylimidazol eller vinylpyridin, hydroksyl- eller aminogruppe-holdige monomerer som butandiolmonoakrylat, heksandiolmonoakrylat, dimetylaminoetylakrylat, dietylaminoetylakrylat, samt (met)akrylsyrestere av C_1 - til C_8 -alkanoler, så som bl.a. metylmetakrylat, etylakrylat, isobutylakrylat, samt maleinsyre-, fumarsyre- og itakonsyreestere av C_1 - til C_{18} -alkanoler.

Eksempler på flytforbedrere A er de allerede nevnte og i DE-A-2 102 469 og EP-A-84 148 beskrevne polymerer, så som kopolymerer av etylen med vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylpivalat, hhv. med estere av (met)akrylsyre, som er avledet av alkanoler med 1 - 12 karbonatomer. Blandinger av flere kopolymerer av etylen og vinylacetat (EP-A-261 951, additiv A), kopolymerer av etylen med α -olefiner (EP-A-261 957, additiv D), samt de i DE-A-3 624 147 angitte blandinger av terpolymerer av etylen, vinylacetat og diisobuten med oksydert polyetylen voks, er også egnede. Spesielt foretrukket er kopolymerer av etylen med vinylacetat eller vinylpropionat eller etylheksylakrylat.

Kopolymerene B oppviser synergistiske virkninger sammen med flytforbedrere. Selv om kopolymerene B alene ikke opp-

viser noen flytforbedrende virkning eller bare liten slik virkning, overtreffer kombinasjonen av A og B enkeltvirkningen i høy grad.

Monomerene ifølge formel I er lett tilgjengelige. De kan f.eks. oppnås ved hjelp av de kjente fremgangsmåter for for-
5 eststring. Eksempelvis varmer man opp en løsning av (met)akrylsyre og en alkanol eller en blanding av forskjellige alkanoler i et organisk løsemiddel under tilsetning av de vanlige polymerisasjonsinhibitorer, f.eks. hydrokinonderivater, og
10 forestringskatalysatorer, så som svovelsyre, p-toluensulfonsyre eller sure ionebyttere, til koking og fjerner det dannede reaksjonsvann ved azeotrop destillasjon. Ettersom vinyleter kan polymerisere kationisk under sure betingelser, hhv. nedbrytes ved nærvær av vann og syre under dannelse av
15 acetaldehyd, som ødelegger den radikaliske polymerisasjon, er det nødvendig for fremstilling av kopolymerene B å nøytralisere katalysatorsyren samt overskudd av (met)akrylsyre med f.eks. aminer eller fjerne disse forbindelser ved vasking av esterløsningen med alkaliske midler og vann. Spesielt rene
20 estere kan oppnås ved destillasjon av den forurensede esterløsning.

Ytterligere muligheter for fremstilling av monomerene ifølge formel I er omsetning av (met)akrylsyreklorid eller
-anhydrid med de passende alkanoler, samt den som omestring
25 kjente reaksjon mellom lavere (met)akrylsyreestere og de passende C_8 - til C_{18} -alkanoler under tilsetning av sure eller basiske katalysatorer og destillativ fjerning av den lavere alkanol. Også ved denne fremstillingsmåte bør esteren opparbeides i en slik grad at det ikke er mer syre til stede.

30 Vinyleterne ifølge formel II kan oppnås ifølge kjente fremgangsmåter ved omsetning av alkanoler med acetaldehyd og påfølgende vannavspalting, hhv. ved katalytisk addisjon av acetylen på alkanoler. Spesielt rene monomerer kan også her oppnås ved destillasjon. Når det gjelder vinyletere med mer
35 enn 20 - 22 karbonatomer i alkyl delen, er det teknisk vanskelig å gjennomføre en destillasjon hvor det ikke finner sted nedbryting. I slike tilfeller anbefales en rensing ved filtrasjon, ekstraksjon eller omkrystallisering for fjerning av katalysatorene.

Fremstillingen av kopolymerene (B) foregår etter kjente diskontinuerlige eller kontinuerlige polymerisasjonsmetoder, så som masse-, suspensjons-, fellings- eller løsningspolymerisasjon, og med initiering med vanlige radikal-avgivere, så som acetylcykloheksansulfonylperoksyd, diacetylperoksydikarbonat, dicykloheksylperoksydikarbonat, di-2-etylheksylperoksydikarbonat, tert.-butylperneodekanoat, 2,2'-azobis(4-metoksy-2,4-dimetylvaleronitril), tert.-butylperpivalat, tert.-butylper-2-etyl-heksanoat, tert.-butylpermaleinat, 2,2'-azobis(isobutyronitril), bis-(tert.-butylperoksyd)cykloheksan, tert.-butylperoksyisopropylkarbonat, tert.-butylperacetat, dikumylperoksyd, di-tert.-amylperoksyd, di-tert.-butylperoksyd, p-mentanhydroperoksyd, kumol-hydroperoksyd eller tert.-butylhydroperoksyd, og blandinger av disse med hverandre. Vanligvis blir disse initiatorer anvendt i mengder på fra 0,1 til 20 vekt%, og fortrinnsvis 0,2 til 15 vekt%, basert på monomerene.

Polymerisasjonen foregår som regel ved temperaturer fra 40 til 400°C, fortrinnsvis 70 til 300°C, idet det ved anvendelse av løsemidler som har koketemperaturer under polymerisasjonstemperaturen er hensiktsmessig å arbeide under trykk. Dersom det ikke kan arbeides ved kokebetingelser, er det hensiktsmessig å gjennomføre polymerisasjonen under utelukkelse av luft, f.eks. under nitrogen eller karbondioksyd, ettersom oksygen forsinker polymerisasjonen. Ved medanvendelse av redoks-koinitiatorer, så som benzoin, dimetylanilin, askorbin-syre og også løselige organiske komplekser av tungmetaller, så som kobber, kobolt, mangan, jern, nikkel og krom, kan omsetningen fremskyndes. De vanligvis anvendte mengder ligger ved 0,1 til 2000 vekt-ppm, fortrinnsvis 0,1 til 1000 vekt-ppm. Ved valg av initiatorer, henholdsvis initiatorsystem, er det ved den valgte polymerisasjonstemperatur hensiktsmessig å påse at halveringstiden for initiatoren eller initiatorsystemet er mindre enn 4 timer.

For å oppnå lavmolekylære kopolymerer er det ofte hensiktsmessig å arbeide i nærvær av kjedeoverføringsmidler. Egnede kjedeoverførere er eksempelvis allylalkoholer, så som 1-buten-3-ol, og organiske merkaptto-forbindelser, så som 2-merkapttoetanol, 2-merkaptopropanol, merkaptoseddiksyre, mer-

kaptopropionsyre, tert.-butylmerkaptan, n-butylmerkaptan, n-oktylmerkaptan, n-dodecylmerkaptan og tert.-dodecylmerkaptan, som vanligvis anvendes i mengder fra 0,1 til 10 vekt%.

5 Apparaturer som er egnet for polymerisasjonen er f.eks. vanlige rørekjeler med eksempelvis anker-, blad-, skovlhjul- eller flertrinnsimpuls-motstrøms-rørere, og for kontinuerlig fremstilling rørekjelekaskader, rørreaktorer og statiske blandere.

10 Den enkleste polymerisasjonsmetode er massepolymerisasjon. Ved denne metode polymeriseres de vinylaromatiske forbindelser og syregruppeholdige monomerer i nærvær av en initiator og i fravær av løsemidler. Det er hensiktsmessig å blande alle monomerer i ønsket sammensetning og å anbringe en
15 liten del, f.eks. ca. 5 - 10%, i reaktoren på forhånd, varme opp under røring til den ønskede polymerisasjonstemperatur og dosere jevnt inn resten av monomerblandingen og initiatoren og eventuelt ko-initiator så vel som kjedeoverfører i løpet av 1 - 10 timer, fortrinnsvis 2 - 5 timer. Det er derved hen-
20 siktsmessig å tildosere initiatoren og også ko-initiatoren atskilt i form av løsninger i en liten mengde av et egnet løsemiddel. Kopolymeren kan så, sammen med flytforbedringsmidlet, tilsettes direkte til mellomdestillatet som stivnet smelte eller etter opptak i et egnet løsemiddel.

25 En kontinuerlig høytrykksprosess, som tillater rom-tid-utbytter fra 1 til 50 kg polymer pr. liter reaktor og time, er også egnet for fremstilling av de ønskede kopolymerer. Som polymerisasjons-apparatur kan f.eks. anvendes en trykkjele, en trykkjelekaskade, et trykkrør eller også en trykkjele med
30 et ettertilkoplede reaksjonsrør som er forsynt med en statisk blander. Man polymeriserer fortrinnsvis monomerene av (met)-akrylsyreestere og vinyletere i minst 2 etter hverandre koblete polymerisasjonssoner. I dette tilfelle kan den ene reaksjonssone bestå av en trykkbestandig kjele, og den andre av
35 en statisk blander som kan varmes opp. Man oppnår derved omsetninger på mer enn 99%. En kopolymer av (met)akrylsyreestere og vinyletere kan eksempelvis fremstilles ved at man kontinuerlig tilfører monomerene og en egnet initiator til en reaktor eller til to etter hverandre koblede reaksjonssoner,

eksempelvis en reaktor-kaskade, og tar ut reaksjonsproduktet kontinuerlig fra reaksjonssonen etter en oppholdstid på fra 2 til 60, fortrinnsvis fra 5 til 30 minutter, ved temperaturer mellom 200 og 400°C. Det er hensiktsmessig å gjennomføre
5 polymerisasjonen ved trykk på mer enn 1 bar, fortrinnsvis mellom 1 og 200 bar. De oppnådde kopolymerer oppviser faststoffinnhold på over 99%, og kan tilføres mellomdestillatet uten ytterligere behandling.

En ytterligere enkel metode for fremstilling av kopolymerene B er løsnings-polymerisasjon. Ved løsnings-polymerisasjon blir det anvendt slike løsemidler som monomerene og de dannede kopolymerer er løselige i. For dette er alle løsemidler som oppfyller denne betingelse, og som ikke reagerer med monomerene, egnede. Eksempler på slike er toluen, xylen,
15 etylbenzen, kumen, høytkokende aromatblandinger, som f.eks. Solvesso® 100, 150 og 200, alifatiske og cykloalifatiske hydrokarboner, som f.eks. n-heksan, cykloheksan, metylcykloheksan, n-oktan, iso-oktan, paraffinoljer, Shellsol® TD, T og K, samt tetrahydrofuran og dioksan, idet tetrahydrofuran og
20 dioksan er spesielt godt egnede for å oppnå lavmolekylære kopolymerer. Ved gjennomføringen av løsningspolymerisasjonen er det hensiktsmessig å innføre løsemidlet og en del av monomerblandingen på forhånd (f.eks. ca. 5 - 20%), og så tildosere resten av monomerblandingen sammen med initiatoren og
25 eventuelt ko-initiator, kjedeoverfører og løsemiddel. Monomerene kan også tilsettes enkeltvis og med forskjellig hastighet. Dette er å anbefale ved monomerer med sterkt forskjellig reaktivitet, noe som er tilfelle med (met)akrylater og vinyletere, og dersom det ønskes en spesielt jevn fordeling av den mindre reaktive vinyleter. I dette tilfelle
30 tilsettes den mindre reaktive monomer hurtigere og den mer reaktive monomer langsommere. Det er også mulig å anbringe hele mengden av én monomer, fortrinnsvis den mindre reaktive vinyleter, i reaksjonsbeholderen og bare tilsette (met)-
35 akrylatet. Til sist er det også mulig å anbringe alle monomerene og løsemidlet i reaksjonsbeholderen og bare tilsette initiatoren og eventuelt koinitiatoren og kjedeoverføreren

("sats"-drift). Ved gjennomføring av denne fremgangsmåte i større målestokk kan det imidlertid oppstå problemer med å føre bort varmen slik at denne fremgangsmåte bare bør anvendes ved lav konsentrasjon av de monomerer som skal polymeriseres. Konsentrasjonen av monomerene som skal polymeriseres ligger mellom 20 og 80 vekt%, fortrinnsvis mellom 30 og 70 vekt%. Den faste kopolymer kan uten problemer utvinnes ved fordamping av løsemidlet. Det er imidlertid hensiktsmessig for polymerisasjonen å velge et løsemiddel som er forenlig med mellomdestillatet, slik at polymerisatløsningen kan tilsettes direkte til mellomdestillatet. Løsningspolymerisasjon er den foretrukne fremstillingsform for kopolymerene av (met)akrylsyre og vinyletere.

I teknikken er det nødvendig at additivene ifølge oppfinnelsen, bestående av en flytforbedrer A og en kopolymer B, er tilgjengelige i lett håndterlig form. For dette formål bør polymerene A og B sammen foreligge i form av ett konsentrat, fordi anvendelsen av to konsentrater - ett av hver av polymerene A og B - vanskeliggjør håndteringen. På grunn av den mulige uforenlighet mellom polymerene A og B kan det ved ren sammenblanding av de to polymerer i et felles løsemiddel finne sted faseseparasjon. Denne kan eventuelt undertrykkes ved hjelp av egnede løsemidler og/eller tilsetningsstoffer. Egnede er f.eks. alkanoler, så som iso-butanol, n-heksanol, 2-etylheksanol, iso-dekanol og addukter av disse med etylenoksyd, propylenoksyd og/eller butylenoksyd, alkylfenoler og addukter av disse med etylenoksyd, propylenoksyd og/eller butylenoksyd, samt halvestere eller diestere av dikarboksylsyrer med alkanoler eller (oligo)alkylenoksyd-halvestere, så som mono- eller dibutylftalat, mono- eller di-2-etylheksylftalat eller di(2-metoksyetyl)-ftalat.

En ytterligere fremgangsmåte for å unngå en eventuell faseseparasjon består i å pøde kopolymer B i det minste delvis på flytforbedrer. For poding anvendes fortrinnsvis masse- eller løsnings-polymerisasjonen. Polymerisasjonen kan finne sted ifølge en "sats"- eller tilløps-fremgangsmåte. Ved "sats"-fremgangsmåten anbringes hele mengden av flytforbedrer

A som podingen skal gjennomføres på, i reaksjonsbeholderen sammen med monomeren, og initiator, samt eventuelt koinitiator og kjedeoverfører doseres til. Ved tilløps-fremgangsmåten anbringes hele mengden av flytforbedrer A som det skal podes
5 på, eventuelt sammen med en del av monomeren, i reaksjonsbeholderen, og resten av monomerene, initiator, samt eventuelt koinitiator og kjedeoverfører doseres til.

Som allerede nevnt, er det ikke nødvendig å pode kopolymeren B på hele andelen av flytforbedrer A. Eksempelvis poder
10 man ved forhold A : B på 90 : 10 på grunn av rom-tids-utbytte, kopolymeren B bare på en andel på 2 til 20 vekt% av den samlede mengde A. Ved forhold A : B på 40 : 60 podes imidlertid på en andel av 30 - 100 vekt% av den samlede mengde av A.

15 Det er heller ikke nødvendig å pode kopolymeren B fullstendig på en del av flytforbedrer A. Dette er i alle tilfeller vanskelig, da det vanligvis ikke oppnås et podeutbytte på 100%, slik at det i de beskrevne konsentrater ved siden av pode-polymerisater og uomsatt eller tilblandet flytforbedrer
20 A heller ikke kan foreligge podet kopolymer B.

K-verdiene [ifølge H. Fikentscher, Cellulosechemie, bd. 13, s. 58 - 64 og 71 - 74 (1932)], bestemt i 2% (vekt/volum) xylenløsning av kopolymerisatene B, ligger mellom 10 og 50, fortrinnsvis mellom 10 og 40 og spesielt foretrukket mellom
25 13 og 30. Det spesielt foretrukne område tilsvarer molekylvekter mellom ca. 5.000 og 25.000 g/mol (tallmessige middelve verdier, bestemt ved gelgjennomtrengnings-kromatografi mot polystyren-standarder).

Additivene A og B ifølge oppfinnelsen tilsettes sammen
30 til jordolje-mellomdestillatene i mengder på 50 - 5.000 ppm, foretrukket 100 - 2.000 ppm.

Mellomdestillatene ifølge oppfinnelsen, som inneholder små mengder av en flytforbedrer A og en kopolymer B, kan alt etter anvendelsesformål også inneholde andre additiver eller
35 tilsetningsstoffer, så som dispergeringsmidler, anti-skumadditiver, korrosjonsbeskyttelsesmidler, anti-oksydanter, farvestoffer, m.a.

Oppfinnelsen skal forklares ved hjelp av de følgende eksempler:

Fremstilling av kopolymerene B ifølge oppfinnelsen

5 Eksempel 1

I en reaktor som var utstyrt med røreverk, oppvarmings- og tilsetningsinnretning, ble 144 g laurylakrylat, 16 g n-oktadecylvinyleter, 0,16 g 2-merkaptoetanol, 65 mg trietylamin og 69 g toluen oppvarmet til 100°C i svak nitrogenstrøm under
10 omrøring, og i løpet av 4 timer ble det jevnt tilsatt en løsning av 0,64 g tert.-butylper-2-etylheksanoat i 38,2 g toluen. Deretter ble blandingen ettervarmet enda 1 time ved 100°C og fortynnet med ca. 54 g toluen. Det ble oppnådd en klar, gulaktig, ca. 50 vekt% løsning. Polymerens K-verdi var
15 24,8.

Eksempel 2

I en reaktor ifølge eksempel 1 ble 144 g laurylakrylat, 16 g n-oktadecylvinyleter og 68,6 g Solvesso® 150 (høyt-
20 kokende aromatblanding fra firma Esso) oppvarmet til 80°C i en svak nitrogenstrøm under omrøring og i løpet av 4 timer jevnt tilsatt en løsning av 0,48 g azoisobutyronitril i 30 g Solvesso® 150. Deretter ble det tilsatt en løsning av 0,16 g azoisobutyronitril i 8,5 g Solvesso® 150, ettervarmet i 2
25 timer ved 80°C og fortynnet med 53,5 g Solvesso® 150. Det ble oppnådd en klar, farveløs, viskøs, ca. 50 vekt% løsning. Polymerens K-verdi var 28,3.

Eksempel 3

30 I en reaktor ifølge eksempel 1 ble 29,2 g laurylakrylat, 7,3 g n-oktadecylvinyleter og 55,4 g Shellsol® K (høyt kokende n- og iso-paraffinblanding fra firma Shell) oppvarmet til 100°C i svak nitrogenstrøm under omrøring og i løpet av 2 timer jevnt tilsatt en løsning av 102,1 g laurylakrylat, 26,0 g n-vinyloktadecyleter og 14,6 g Shellsol® K,
35 samt i løpet av 4 timer en løsning av 0,5 g tert.-butylper-2-etylheksanoat i 25 g Shellsol® K. Deretter ble det

tilsatt en løsning av 0,17 g tert.-butylper-2-etylheksanoat i 4,2 g Shellsol® K, ettervarmet ved 100°C i 1 time og fortynnet med 67,5 g Shellsol® K. Det ble oppnådd en klar, farveløs, svakt viskøs polymerløsning. Polymerens K-verdi var
5 19,6.

Eksemlene 4 - 18 ble fremstilt ifølge fremgangsmåter som tilsvarte fremgangsmåtene i eksempel 3.

Tabell

Eksempel nr.	I reaktoren (g)	Tilsetning 1 (g)	Tilsetning 2 (g)	Akrylat/ vinyleter	T (°C)	K-verdi
4	43,2 LA 10,8 V18 60,0 SK	116,8 LA 29,2 V18 16,0 SK	0,6 TBPO 30,8 SK	80/20	100	21,8
5	54,0 LA 40,0 V18 69,0 SK	106,0 LA 12,0 SK	0,6 TBPO 30,0 SK	80/20	90	30,0
6	98,9 LA 49,5 V18 149,0 SK	390,6 LA 195,3 V18 65,8 SK	2,2 TBPO 173,3 SK	67/33	100	17,2
7	83,3 LA 65,2 V18 149,0 SK	334,7 LA 261,8 V18 65,8 SK	2,2 TBPO 179,0 SK	56/44	100	16,4
8	59,4 LA 89,0 V18 149,0 SK	238,6 LA 357,9 V18 65,8 SK	2,2 TBPO 179,0 SK	40/60	95	15,8
9	153,6 LA 38,4 V1822 193,8 SK	358,4 LA 89,6 V1822 49,3 SK	2,0 TBPO 96,0 SK	80/20	100	24,5
10	som eksempel 9, i stedet for V1822	imidlertid med V20+		80/20	100	19,8

Tabell (forts.)

Eksempel nr.	I reaktoren (g)	Tilsetning 1 (g)	Tilsetning 2 (g)	Akrylat/ vinyleter	T (°C)	K- verdi
11	som eksempel 9, i stedet for LA		80/20	100	22,1	
12	7,9 LA 20,0 V18 1,1 Vpr 18,0 toluen	82,1 LA 8,9 Vpr 8,9 toluen	0,3 TBPO 16,0 toluen	100	23,2	
13	som eksempel 12, etylakrylat i stedet for Vpr			100	25,2	
14	som eksempel 12, i stedet for Vpr			100	37,4	
15	som eksempel 12, isobutylakrylat i stedet for Vpr			100	25,2	
16	som eksempel 12, vinylpyrrolidon i stedet for Vpr			100	23,6	
17 sml. forsøk	120,0 LA 143,0 SK	480,0 LA 247,6 SK	1,8 TBPO 100,0 SK	100	24,5	
18 sml. forsøk ifølge EP-A-360 419	151,4 LA 37,8 V4 209,8 c-heks.	408,6 LA 102,2 V4 56,2 c-heks.	2,1 AIBN 105,0 toluen	85	23,7	

LA	Laurylakrylat = n-alkylakrylat-blanding, fremstilt av en fettalkoholblanding av vanlig handelstype, bestående av maksimalt 1,5 vekt% n-dekanol, 51 - 57 vekt% n-dodekanol, 41 - 47 vekt% n-tetradekanol og maks. 1,5 vekt% n-heksadekanol.
A8-18	n-Alkylakrylat-blanding, fremstilt av en fettalkoholblanding av vanlig handelstype, bestående av 5 - 8 vekt% n-oktanol, 5 - 7 vekt% n-dekanol, 44 - 50 vekt% n-dodekanol, 14 - 20 vekt% n-tetradekanol, 8 - 10 vekt% n-heksadekanol og 8 - 12 vekt% n-oktadekanol.
V18	n-Oktadecylvinyleter
V1822	n-Alkylvinyleter-blanding, fremstilt av en fettalkoholblanding av vanlig handelstype, bestående av 41 - 43 vekt% n-oktadekanol, 9 - 13 vekt% n-eicosanol og 43 - 46 vekt% n-docosanol.
V20+	n-Alkylvinyleter-blanding, fremstilt av en fettalkoholblanding av vanlig handelstype, bestående av maksimalt 6 vekt% n-oktadekanol, 40 - 60 vekt% n-eicosanol, 23 - 35 vekt% n-docosanol, 10 - 18 vekt% n-tetracosanol og 2 - 8 vekt% n-heksacosanol.
Vpr	Vinylpropionat
SK	Shellsol® K
V i-4	Isopropylvinyleter
C-heks	Cykloheksan
TBPO	tert.-butylper-2-etylheksanoat
AIBN	Azoisobutyronitril

Eksempel 19

(Sammenligningsforsøk analogt EP-A-360 419, eksempel C4)

I en reaktor ifølge eksempel 1, ble 51,4 g (ca. 0,1 mol) di-n-tetradecylfumarat og 10,0 g (0,1 mol) n-butylvinyleter oppvarmet til 90°C med svak nitrogenstrøm og omrøring. Deretter ble det tilsatt 0,4 g AIBN og polymerisert i 6 timer, idet det hver time ble tilsatt ytterligere 0,1 g AIBN. Det ble oppnådd en viskøs, 99 vekt% polymerløsning med K-verdi 11,5.

Eksempel 20

(Sammenligningsforsøk analogt DE-A-1 645 785)

I en reaktor ifølge eksempel 1, ble det anbrakt 1,5 g bortrifluor-eterat i 187,5 toluen og ved 30°C ble en løsning av 90 g n-oktadecylvinyleter i 22,5 g toluen tilsatt jevnt i løpet av 1 time; det ble omrørt i ytterligere 10 minutter, og polymerisasjonen ble avsluttet ved tilsetning av 5 ml metanol. Polymerløsningen ble utfelt i aceton og tørket i vakuum. K-verdien var 15,4.

Eksempelene 17 - 20 er sammenligningseksempler og ikke noen del av foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 21

Poding av laurylakrylat og n-oktadecylvinyleter på en flytforbedrer bestående av 60 vekt% etylen og 40 vekt% vinylpropionat med en midlere molekulvekt på ca. 2.500 (bestemt ved hjelp av damptrykkosmometri) = FI(A).

I en reaktor ifølge eksempel 1, ble 215 g av flytforbedrer FI(A) og 86 g Shellsol® K oppvarmet til 100°C i svak nitrogenstrøm og under omrøring. Til dette ble det tilsatt 86 g av en blanding av 516 g laurylakrylat, 129 g n-oktadecylvinyleter og 73,1 g Shellsol® K, og resten av blandingen ble jevnt tilsatt i løpet av 2 timer. Samtidig ble det jevnt i løpet av 4 timer tilsatt 1,94 g tert.-butylper-2-etylheksanoat, oppløst i 64,5 g Shellsol® K. Deretter ble en løsning av 0,65 g tert.-butylper-2-etylheksanoat i 21,5 g Shellsol® K tilsatt, det ble ettervarmet i 1 time og fortynnet med 615 g Solvesso® 150 (høytkokende aromatblanding fra firma Esso). Det ble oppnådd en ca. 50 vekt%, svakt uklar polymerløsning med K-verdi 25,2. Av denne ble 80 g blandet med 110 g FI(A) og 110 Solvesso® 150 ved 60°C. Det ble ved romtemperatur oppnådd en uklar blanding som består av ialt ca. 80 deler flytforbedrer FI(A) og 20 deler kopolymer B. Blanding er stabil i mer enn 10 uker ved romtemperatur.

Anvendelseseksempler

I det følgende betyr:

FI = flytforbedrer, spesielt

FI(A) etylen/vinylpropionat (med ca. 40 vekt% vinylpropionat) med en midlere molekylvekt på ca. 2.500 (bestemt ved hjelp av damptrykk-osmometri)

FI(B) etylen/vinylpropionat (med ca. 30 vekt% vinylpropionat) med en midlere molekylvekt på ca. 2.500

FI(C) etylen/vinylacetat (med ca. 30 vekt% vinylacetat) med en midlere molekylvekt på ca. 2.500

Ved flytforbedrerne FI(A), FI(B) og FI(C) dreier det seg om produkter av vanlig handelstype, f.eks. Keroflux®-merkene fra firma BASF.

Som mellomdestillater ble det anvendt brenseloljer og dieselmotorstoffer av vesttysk raffineringkvalitet av den type som vanligvis er å få i handelen. De er betegnet som mellomdestillater I, II, III og IV.

		Mellomdestillat			
		I	II	III	IV
Sløringspunkt	(°C)	+ 6	+ 4	+ 4	+ 5
CFPP	(°C)	0	- 2	- 1	- 2
Begynnelse på koking	(°C)	155	131	169	174
20 % kokepunkt	(°C)	232	216	222	219
50 % kokepunkt	(°C)	280	262	262	272
90 % kokepunkt	(°C)	352	346	351	365
Slutt på koking	(°C)	382	375	381	385

Testmetode:

"Kaldfiltertilstopningspunktet" ("Cold Filter Plugging Point"), CFPP) ble undersøkt ifølge DIN 51428. Resultatene er sammenfattet i følgende tabell.

Tabell

Forsøk nr.	Tilsetning	Dosering (ppm) *	CFPP (°C)		i mellomdestillat			
			I	II	III	IV		
5								
	1	uten	-	0	(-2)	(-1)	(-2)	
	2	FI (A)	300	(-3)	(-2)	(-2)	(-2)	
	3	FI (A)	500	(-3)	(-2)	(-1)	(-3)	
10	4	FI (B)	500	(-3)	-	(-4)	(-2)	
	5	FI (C)	500	(-3)	(-4)	(-5)	(-2)	
	6	Kopolymer 3	500	(+2)	-	-	-	
	7	FI (A)	400	(-14)	-	-	-	
		Kopolymer 1	100					
15	8	FI (A)	400	(-13)	-	-	-	
		Kopolymer 2	100					
	9	FI (A)	300	(-10)	-	-	-	
		Kopolymer 3	200					
	10	FI (A)	400	(-16)	-	-	-	
20		Kopolymer 3	100					
	11	FI (A)	450	(-14)	-	-	-	
		Kopolymer 3	50					
	12	FI (A)	475	(-14)	-	-	-	
		Kopolymer 3	25					
25	13	FI (A)	160	-	-	(-15)	-	
		Kopolymer 4	40					
	14	FI (A)	240	(-13)	(-16)	-	(-14)	
		Kopolymer 4	60					
	15	FI (A)	320	-	-	(-16)	-	
30		Kopolymer 4	80					
	16	FI (A)	400	(-16)	(-17)	-	(-15)	
		Kopolymer 4	100					
	17	FI (A)	160	-	-	(-14)	-	
		Kopolymer 5	40					
35	18	FI (A)	240	(-14)	(-14)	-	(-13)	
		Kopolymer 5	60					
	19	FI (A)	320	-	-	(-16)	-	
		Kopolymer 5	80					
	20	FI (A)	400	(-15)	(-16)	-	(-16)	

		Kopolymer 5	100				
	21	FI (A)	400	(-14)	-	-	-
		Kopolymer 6	100				
	22	FI (A)	400	(-14)	-	-	-
5		Kopolymer 7	100				
	23	FI (A)	400	(-14)	-	-	-
		Kopolymer 8	100				
	24	FI (A)	400	(-12)	-	-	-
		Kopolymer 9	100				
10	25	FI (A)	400	(-10)	-	-	-
		Kopolymer 10	100				
	26	FI (A)	400	(-13)	-	-	-
		Kopolymer 11	100				
	27	FI (A)	400	(-13)	-	-	-
15		Kopolymer 12	100				
	28	FI (A)	400	(-15)	-	-	-
		Kopolymer 13	100				
	29	FI (A)	400	(-10)	-	-	-
		Kopolymer 14	100				
20	30	FI (A)	400	(-13)	-	-	-
		Kopolymer 15	100				
	31	FI (A)	400	(-15)	-	-	-
		Kopolymer 16	100				
	32	FI (B)	240	(-10)	(-14)	-	(-12)
25		Kopolymer 4	60				
	33	FI (B)	400	(-10)	(-15)	-	(-12)
		Kopolymer 4	100				
	34	FI (B)	160	-	-	(-12)	-
		Kopolymer 4	40				
30	35	FI (B)	320	-	-	(-13)	-
		Kopolymer 4	80				
	36	FI (B)	240	(-10)	(-15)	-	(-11)
		Kopolymer 5	60				
	37	FI (B)	400	(-10)	(-16)	-	(-12)
35		Kopolymer 5	100				
	38	FI (B)	160	-	-	(-11)	-
		Kopolymer 5	40				

39	FI(B)	320	-	-	(-13)	-
	Kopolymer 5	80				
40	Kopolymer 21	500	(-16)	-	-	-
41	FI(C)	400	(-13)	-	-	-
5	Kopolymer 4	100				

Sammenligningseksempler

42	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
	Kopolymer 17	100				
10	43	FI(A)	400	(-1)	-	-
	Kopolymer 18	100				
44	FI(A)	400	(-1)	-	-	-
	Kopolymer 19	100				
45	FI(A)	400	(-5)	-	-	-
15	Kopolymer 20	100				

*)Beregnet på 50 vekt% løsninger av FI(A), FI(B) og FI(C), samt kopolymerene i f.eks. Solvesso® 150.

20 Som de foran angitte eksempler viser, virker de vanlige flytforbedrere FI(A), FI(B) og FI(C) bare utilfredsstillende i mellomdestillater. Tilsetning av bare kopolymerene ifølge oppfinnelsen fører heller til en forverring av mellomdestillatenes CFPP. Den synergistiske virkning av flytforbedrere og kopolymerer ifølge oppfinnelsen tydeliggjøres ved
25 hjelp av eksemplene 7 - 40.

Som sammenligningseksemplene viser, forårsaker hverken polyakrylatet (eksempel 42) eller polyvinyleteren (eksempel 45) sammen med de vanlige flytforbedrere en tilfredsstillende
30 senking av CFPP. Også de i EP-A-360 419 beskrevne kopolymerer med kortkjedede vinyletere (eksempel 43 og 44) viste seg å være uvirksomme i de foran angitte oljer, mens kopolymerisatene ifølge oppfinnelsen av alkylakrylater, langkjedede vinyletere og eventuelt en ytterligere monomer i kombinasjon
35 med FI(A), FI(B) eller FI(C) senket CFPP betydelig ved lav dosering.

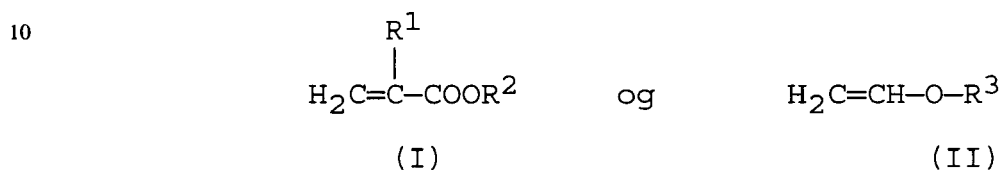
P a t e n t k r a v :

1. Jordolje-mellomdestillater med forbedrede flytegenskaper i kulde,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder 50-5000 ppm av en blanding av

A) vanlige flytforbedrere på etylenbasis og

B) kopolymerer, som består av minst 70 vekt% av én eller flere monomerer med formel I og formel II,



15

hvor

R¹ står for hydrogen eller metyl, R² for C₈- til C₁₈-alkyl, og R³ for C₁₈- til C₂₈-alkyl, idet vektforholdet mellom A og B er 40 : 60 til 95 : 5.

20

2. Jordolje-mellomdestillater ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at mengdeforholdet mellom monomerene ifølge formel I og monomerene ifølge formel II i kopolymerene B er 10 : 90 til 95 : 5.

25

3. Jordolje-mellomdestillater ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at alkylsubstituentene i kopolymerene B er rettkjededede og uforgrenede.

30

4. Jordolje-mellomdestillater ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymerene inneholder inntil 30 vekt% av andre etylenisk umettede monomerer.

35

5. Jordolje-mellomdestillater ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som vanlige flytforbedrere anvendes kopolymerer av etylen med vinylacetat, vinylpropionat eller etylheksylakrylat.