



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301077**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 F 220/16, C 10 L 1/18, C 10 M 145/10

Patentstyret

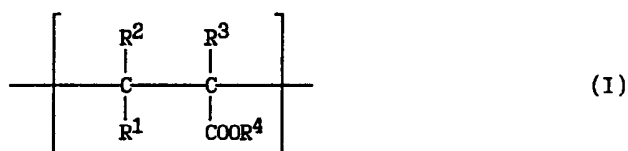
(21) Søknadsnr	922854	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	17.07.92	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	17.07.92	(30) Prioritet	18.07.91, DE, 4123795
(41) Alm. tilgj.	19.01.93		
(45) Meddelt dato	08.09.97		

(73) Patenthaver	Hoechst AG, D-65926 Frankfurt am Main, DE
(72) Oppfinner	Matthias Krull, Bad Soden, DE Sigmar-Peter von Halasz, Liederbach, DE Werner Reimann, Duisburg, DE Juliane Balzer, Frankfurt am Main, DE Horst Geiss, Hattersheim, DE
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO

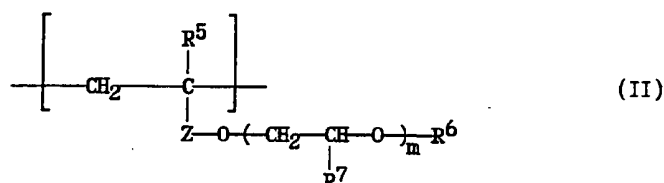
(54) Benevnelse **Kopolymerer basert på etylenisk umettede karboksylsyreestere, fremstilling av slike, anvendelse av dem som flytforbedrere for parafinholdige oljer, og blanding og parafinholdig olje som inneholder slike**

(56) Anførte publikasjoner GB A 2174096, US 3192165

(57) Sammendrag **Kopolymerer som inneholder fra 50 til 99,9 vekt-% av minst et gjentakende strukturelement med formel (1):**



der R¹ og R² uavhengig av hverandre står for hydrogen, fenyl eller en gruppe med formel COOR⁴, R³ står for hydrogen, metyl eller en gruppe med formel CH₂COOR⁴, eller R² og R³ står sammen for C₄- til C₇-alkylen, og R⁴ står for hydrogen, C₈. til C₄₀-alkyl eller C₈-C₄₀-alkenyl, og 0,1 til 50 vekt-% av minst et gjentakende strukturelement med formel (II):



der R⁵ står for hydrogen eller metyl, Z står for C₁- til C₃-alkyl, R⁶ står og R⁷ står blant annet for hydrogen, R⁸ står for C₁ til C₃₀-alkyl, cykloalkyl eller aryl og, m er et tall fra 1 til 60.

Det beskrives fremstilling og anvendelse som flytforbedrere for parafinholdige oljer og olje som inneholder slike kopolymerer.

Oppfinnelsen angår kopolymerer basert på etylenisk umettede karboksylsyreestere, deres fremstilling, deres anvendelse som flytforbedrere for parafinholdige oljer og blandinger og oljer som inneholder slike kopolymerer.

5

Råoljer, restoljer, oljedestillater som f.eks. dieseldrivstoff, mineraloljer, smøreoljer, hydraulikkoljer osv. inneholder avhengig av opphav og bearbeidingsmåte større eller mindre andeler av n-parafiner og asfaltener, som
10 frembringer spesielle problemer, fordi de ved senking av temperaturen utkrystalliserer hhv. agglomerer og kan dermed føre til forringelse av flytegenskapene i disse oljene. Denne forringelsen av flytegenskapene i oljen betegner man som "stivning" av olje. Stivnepunktet er den normerte betegnelsen
15 for de temperaturer der en olje, f.eks. mineralolje, dieseldrivstoffolje eller hydraulikkvæske opphører å flyte jevnt. Stivnepunktet (Pourpoint) er imidlertid ikke identisk med det såkalte flytpunktet. Flytpunktet er en uspesifikk temperatur som ikke er en normert betegnelse på en tempera-
20 tur der et fast stoff under gitte målbetingelser begynner å flyte. Med de forringede flytegenskapene kan således f.eks. ved transport, lagring og/eller bearbeiding av disse oljebeholderne, rørledninger, ventiler eller pumper bli tettet igjen, spesielt ved parafinholdige oljer, og dette er
25 vanskelig å hemme. Spesielle vanskeligheter inntreffer i praksis når egenstivnepunktet til disse oljene ligger over omgivelsestemperaturen, spesielt ved 20°C eller over. Under betraktning av de avtagende jordoljeforrådene og økende uttømming av forekomster, vil dette medføre at befordring og
30 transport av slike problemoljer får en stadig større betydning.

35

Til gjenfremstilling eller opprettholdelse av flyteevnen, finnes det en rekke forholdsregler av termisk eller mekanisk art, f.eks. avskraping av parafin fra innsiden av rørveggen, oppvarming av hele rørledninger eller spylgjennomgang med oppløsningsmidler. Det er mer elegant med bekjemping av

fenomenet ved tilsetning av flytforbedrere som også blir betegnet som stivnepunktsenkere (pour point depressants) eller parafinhemmere. Generelt er det fordelaktig med en senking av stivnepunktene med verdier fra ca. 10°C og under.

5

Virkningsmåten til disse flytforbedrerne blir generelt forklart ved at de hemmer krystallisasjon av parafiner og asfaltener. Følgen er en senkning av stivnepunktene og opprettholdelse av flyteevnene til oljen ved lav temperatur.

10

Virkingen til flytforbedrerne avhenger både av deres konstitusjon og også av deres konsentrasjon.

Når det gjelder flytforbedrere, dreier det seg generelt om homo- eller kopolymerer på basis av olefiner, (met)-akrylsyreestere, maleinsyrederivater og bestemte vinylmonomerer. Det er også fra GB-1 368 729 kjent homopolymerer av akrylsyreestere med C₁₈- til C₂₄-alkylkjeder i alkoholresten for anvendelse som stivnepunktsenkere i rå- og restoljer. Fra US-5.039.432 er det kjent kopolymerer av frie (met)-akrylsyrer og langkjedede (met)-akrylsyreestere som flytforbedrere for rå- og restoljer.

15

20

Estere av polyoksyalkylenetere er beskrevet i forskjellig form som flytforbedrere.

25

Fra GB-84/28880 er det kjent kopolymerer av estere av fumarsyre med polyoksyalkylenglykoler. Kopolymerer av 1-alkenen og (met)-akrylsyreestere av en C₁₀- til C₂₄-alkylpolyoksyalkylenetere (EP-B-0 220 611), kopolymere av (met)-akrylsyreestere med cykliske hydrokarboner som er alkoksylert over et heteroatom (DE-A-3 711 344), så vel som blandinger av fettsyreestere av polyoksyalkylenetere og C₁₀- til C₃₀-fumarsyreestere av polyoksyalkylenetere (US-A-4 891 145) er kjent som flytforbedrere for råolje, hhv. parafinrike jordoljefraksjoner. Fra EP-A-0 418 610 er det kjent kopolymerer av alkyl(met)-akrylater og estere av alkylpolyoksyalkylenetere med (met)-akrylsyre som oljeadditiv i diesel- og

30

35

ottomotorer. Kopolymerer av polyoksyalkylenetere av (met)-allylalkoholer og C₁- til C₂₀-(met)-akrylsyrealkylestere er beskrevet i GB-2.174-096. Disse kopolymerene blir imidlertid anvendt som avemulgeringsmidler for råoljeemulsjoner.

5

Ulempen ved de kjente flytforbedrerne for rå- og restoljer er at de ikke har tilstrekkelig virkning og de dermed resulterende høye anvendelseskonsentrasjonene. En ytterligere ulempe er de høye egenstivnepunktene til flytforbedrerne som før dosering krever en oppvarming og/eller en meget sterk fortynning.

10

Det er dessuten undersøkt kopolymerer som oppviser forbedrede egenskaper som stivnepunktnedsettelse, dvs. at de også ved en lavere dosering besitter tilstrekkelig virkning. Sammenlignet med stivnepunktnedsettelse fra kjent teknikk har de ved lik eller høyere konsentrasjon et lavere egenstivnepunkt og er virksomme ved en lang rekke oljer, spesielt ved parafinholdige oljer.

20

Oppfinnelsen angår kopolymerer basert på etylenisk umettede karboksylsyreestere og anvendelse av disse som flytforbedrere for parafinholdige oljer.

25

Fra GB-2 174 096 er det kjent anvendelse av kopolymerer av polyoksyalkylenetere av (met)-allylalkoholer og C₁- til C₂₀-(met)-akrylsyrealkylestere som avemulgeringsmidler for råoljer som inneholder vann.

30

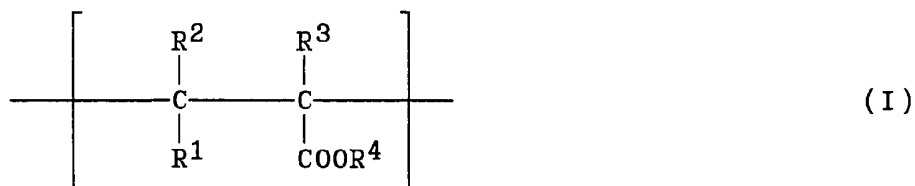
Det er overraskende funnet at de kjente kopolymerene fra GB-2 174 096 ved betydelig senking av stivnepunkt til parafinholdige oljer spesielt virkningsfullt forbedrer deres flyteevne og at oppløsninger av disse kopolymerene i aromatiske oppløsningsmidler samtidig oppviser et meget lavt egenstivnepunkt. Videre er det funnet at disse kopolymerene i blanding med kjente homopolymerer av akrylsyreestere, hhv.

35

metakrylsyreestere er spesielt virksomme på C₁₈- til C₂₄-fettalkoholer, som det er kjent f.eks. fra GB-1 368 729.

Foreliggende oppfinnelse angår således kopolymerer av etylenisk umettede karboksylsyrer, deres fremstilling, deres anvendelse som flytforbedrere for parafinholdige oljer og blandinger og oljer som inneholder slike kopolymerer.

Således er gjenstand for foreliggende oppfinnelse kopolymerer basert på etylenisk umettede karboksylsyreestere, kjennetegnet ved at de inneholder 50 til 99,9 vekt-%, fortrinnsvis 70 til 99,9 vekt-% av minst et gjentakende strukturelement med formel I:



der

R¹ og R² uavhengig av hverandre står for hydrogen, fenyl eller en gruppe med formel COOR⁴,

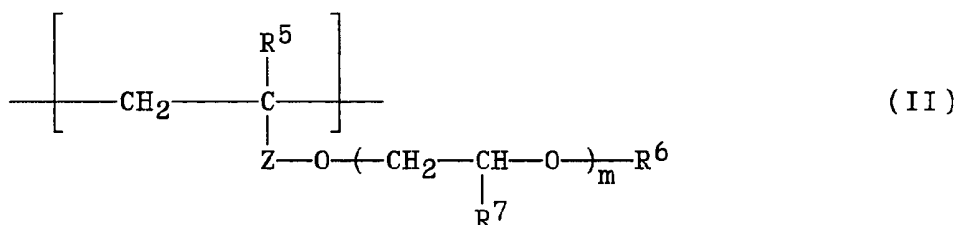
R³ står for hydrogen, metyl eller en gruppe med formel CH₂COOR⁴, eller

R² og R³ står sammen for C₄- til C₇-alkylen, og

R⁴ står for hydrogen, C₈- til C₄₀-alkyl eller C₈-C₄₀-alkenyl,

med den forutsetning at de gjentakende strukturelementene med formel I inneholder minst en, høyst to, karboksylsyreenheter med formlene COOR⁴, CH₂COOR⁴ i et strukturelement,

og 0,1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 30 vekt-% av minst et gjentakende strukturelement med formel II:



der

R⁵ står for hydrogen eller metyl.

Z står for C₁- til C₃-alkyl,

R⁶ står for hydrogen, C₁- til C₂₄-alkyl, cykloalkyl, aryl eller -C(O)-R⁸.

R⁷ står for hydrogen eller C₁- til C₂₀-alkyl,

R⁸ står for C₁- til C₃₀-alkyl, C₃- til C₃₀-alkenyl, cykloalkyl eller aryl og,

m betyr et tall fra 1 til 60, fortrinnsvis mellom 1 og 30, med den forutsetning at dersom R^6 er lik hydrogen, er R^1 og R^2 ikke samtidig hydrogen.

Oppfinnelsen er også rettet mot anvendelse av kopolymerene, en blanding som inneholder kopolymerene og en parafinholdig olje slik det angis i kravene 6, 9 og 10.

Kopolymerene ifølge oppfinnelsen besitter strukturelementer med formel I, der R^4 kan være lineære eller forgrenede alkylkjeder med 8 til 40 karbonatomer, fortrinnsvis 10 til 24 karbonatomer eller lineære eller forgrenede alkenylkjeder med 8 til 40 karbonatomer.

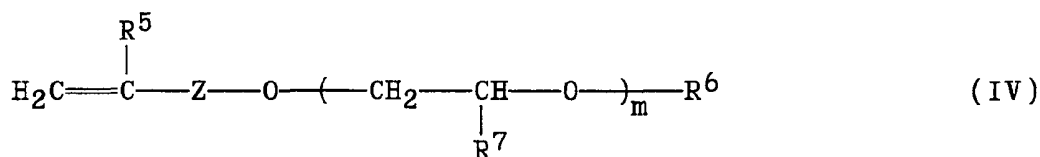
Kopolymerene ifølge oppfinnelsen besitter strukturelementer med formel II, der R^6 kan være lineære eller forgrenede alkylkjeder med inntil 30 karbonatomer, fortrinnsvis med inntil 24 karbonatomer, cykloalkylrester eller arylrester, R^7 kan være lineære eller forgrenede alkylkjeder med inntil 20 karbonatomer, fortrinnsvis metyl og R^8 kan være lineære eller forgrenede alkylkjeder med inntil 30 karbonatomer, fortrinnsvis inntil 22 karbonatomer, lineære eller forgrenede

alkenylkjeder med 2 til 30 karbonatomer, cykloalkylrester eller arylrester, fortrinnsvis fenyl.

Cykloalkylrestene besitter generelt en ringstørrelse fra 5 til 7 karbonatomer, de kan være mettede eller umettede og/eller kan inneholde en til flere heteroatomer, som S, O, N. Egnede cykloalkylrester er f.eks. cyklopentyl-, cykloheksyl-, cykloheptyl-, cyklopentenyl-, cykloheksenyl-, cykloheptenyl-, piperidyl- eller morfolinyrest.

Arylrestene avledes fra en- eller flerkjernede karbocykliske eller heterocykliske aromater og kan som substituenten bære alkylrester fra 1 til 4 C-atomer og/eller halogenatomer, fortrinnsvis fluor eller klor. Egnede arylrester er f.eks. fenyl-, naftyl-, pyridyl- eller benzylresten.

Fremstilling av kopolymerene ifølge oppfinnelsen er kjennetegnet ved at man radikalpolymeriserer 50 til 99,9 vekt-%, fortrinnsvis 70 til 99,9 vekt-% av monomeren med formel III og 0,1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 30 vekt-% av monomeren med formel IV:



der R^1 til R^8 , Z og m har de samme betydningene som angitt for formlene (I) og (II).

En egnet fremstillingsmåte består i å oppløse monomerene med formlene III og IV i et organisk oppløsningsmiddel og å polymerisere i nærvær av en radikalstarter ved en temperatur i området fra 30 til 150°C. Som oppløsningsmidler egner det seg aromatiske hydrokarboner som f.eks. toluol, xylol,

trimetylbenzol, dimetylnaftalin eller blandinger av disse aromatiske hydrokarbonene. Også handelsvanlige blandinger av aromatiske hydrokarboner som f.eks. solvent nafta eller Shellsol AB (produsent: Shell) kan finne anvendelse. Som
5 oppløsningsmidler er det likeledes egnet alifatiske hydrokarboner. Også alkoksylerte alifatiske alkoholer eller deres estere som f.eks. butylglykol, finner anvendelse som oppløsningsmiddel, fortrinnsvis som blandinger med aromatiske hydrokarboner.

10 Som radikalstartere blir det anvendt på vanlig måte startere som azo-bis-isobutyronitril, ester av peroksikarbonsylsyre som f.eks. t-butyl-perivalat og t-butyl-per-2-etylheksanoat eller dibenzoylperoksid.

15 Når det gjelder monomeren med formel III dreier det seg om etylenisk umettede karboksylsyreestere, som minst inneholder en, høyst to, karboksylsyreenheter med formlene COOR^4 , CH_2COOR^4 .

20 Når det gjelder monomeren med formel III, kan det dreie seg om estere av monokarboksylsyre, som akrylsyre, metakrylsyre eller kaneltsyre med C_8 - til C_{40} -alkoholer, fortrinnsvis akrylsyre med C_{12} - C_{24} -alkoholer, spesielt foretrukket
25 akrylsyre med C_{18} -, C_{20} - og/eller C_{22} -alkoholer. Egnede alkoholer for esterfremstilling er f.eks. kokosfettalkohol, talgfettalkohol, laurylalkohol, myristylalkohol, cetylalkohol og stearylalkohol. Når det gjelder monomerene med formel III kan det også dreie seg om estere av dikarboksylsyrer.
30 Fortrinnsvis blir det anvendt halvestere av dikarboksylsyre, som f.eks. halvesteren av maleinsyre, fumarsyre eller itakonisyre med C_8 - til C_{40} -alkoholer.

35 Når det gjelder monomerer med formel IV, kan det dreie seg om foretringsprodukter eller forestringsprodukter av polyoksyalkylenetere med $\text{R}^6 = \text{H}$.

Disse polyoksyalkyleneterene med $R^6 = H$, lar seg fremstille etter kjente fremgangsmåter ved addisjon av α -olefinoksider, som etylenoksid, propylenoksid og/eller butylenoksid til polymeriserbare lavere, umettede alkoholer med formel V



Slike polymeriserbare lavere umettede alkoholer er f.eks. allylalkohol, metallylalkohol, butenoler som 3-buten-1-ol, 1-buten-3-ol eller metylbutenoler som 2-metyl-3-buten-1-ol, 2-metyl-3-buten-2-ol eller 3-metyl-3-buten-1-ol. Det er foretrukket med addisjonsprodukter av etylenoksid og/eller propylenoksid til allylalkohol.

En etterfølgende foretring av disse polyoksyalkylenetrene med $R^6 = H$ til forbindelser med formel IV med $R^6 = C_1$ til C_{30} -alkyl, cykloalkyl eller aryl, foregår etter i og for seg kjente fremgangsmåter. Egnede fremgangsmåter er f.eks. kjent fra J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. opplag, s. 357f (1977).

Foretringsproduktene av polyoksyalkyleneter med $R^6 = H$ med formel IV lar seg også fremstille ved at man adderer α -olefinoksidet, fortrinnsvis etylenoksid, propylenoksid og/eller butylenoksid til alkoholer med formel VI



der R^6 er lik C_1 - til C_{30} -alkyl, cykloalkyl eller aryl, etter kjente fremgangsmåter og omsetter med polymeriserbare lavere umettede halogenider med formel VII



der X står for et halogenatom og R^5 og Z besitter de forannevnte angitte betydningene. Som halogenider blir det fortrinnsvis anvendt klorider og bromider. Egnede fremstillingsmåter er f.eks. nevnt i J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. opplag, s. 357f (1977).

Forestringen av polyoksyalkyleneter med $R^6 = H$ foregår ved omsetning med vanlige forestringsmidler som karboksylsyre-halogenider, karboksylsyreanhydrider eller karboksylsyre-estere med C_1 - til C_4 -alkoholer. Det blir fortrinnsvis anvendt syrehalogenider og -anhydrider med C_1 - til C_{30} -alkyl, cykloalkyl eller aryl. Forestringen blir generelt gjennomført i temperaturer fra 0 til 200°C, fortrinnsvis 10 til 100°C. Karboksylsyrederivatet blir generelt anvendt i en stœkiometrisk mengde med hensyn til alkoholgruppen i polyoksyalkyleneteren. Det er imidlertid mulig å tilsette syrekomponenten i overskudd, f.eks. i et overskudd fra 20 til 100%, og også i underskudd. Forestringen blir hensiktsmessig gjennomført i et oppløsningsmiddel. Egnede oppløsningsmidler er f.eks. aromatiske hydrokarboner, f.eks. alkylaromater som toluol, xylol, trimetylbenzoler, tetrametylbenzoler, dimetyletylbenzoler, dimetylnaftalin, så vel som aromatblandinger.

I det forannevnte tilfellet med den beskrevne acylerte polyoksyalkyleneteren med $R^6 = C(O)-R^8$, kan kopolymerene ifølge oppfinnelsen bli fremstilt på to måter.

På den ene måten lar polyoksyalkyleneter med $R^6 = H$ seg direkte kopolymerisere med de etylenisk umettede karboksylsyreestrene med formel III og deretter forestre ved tilsetning av karboksylsyrederivater til kopolymeren ifølge oppfinnelsen. På den andre måten kan man først forestre polyoksyalkyleneteren med $R^6 = H$ ved tilsetning av karboksylsyrederivater til monomerene med formel IV og deretter kopolymerisere med den etylenisk umettede karboksylsyreesteren med formel III. På grunn av forskjellig reaktivitet i

polymerisasjonen av de anvendte monomerene, er resultatet fra begge fremstillingsmåtene forskjellig molekylvektsfordeling.

5 Monomeren med formel IV angir indeksen m alkoksyleringsgraden, dvs. antall mol til α -olefinoksid, som pr. mol alkohol med formel V eller VI blir addert.

10 Kopolymerene ifølge oppfinnelsen er løselig i organiske oppløsningsmidler som toluol og xylol, likeledes i råolje, parafinholdig råolje og parafinholdige råoljeprodukter, restoljer, jordoljedestillater, som f.eks. diesel, hydraulikkoljer, så vel som blandinger av aromatiske og alifatiske hydrokarboner, som de som f.eks. er under betegnelsen Shellsol AB, Shellsol R eller Shellsol A (produsent: Shell)
15 og Solvesso 100, Solvesso 200 eller Actrel (produsent: Esso Chemie) og som er i handelen.

I kopolymerene ifølge oppfinnelsen kan monomerene III og IV foreligge i fordeling, der fordelingen fortrinnsvis er
20 statistisk. Molekylvekten, hhv. molmassefordelingen til kopolymeren ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved en K-verdi fra 10 til 100, fortrinnsvis 10 til 80 (målt etter Ubbelohde). Molekylvekten $\bar{M}_n$ kan ligge i et område fra 1000 til 300 000, fortrinnsvis 5000 til 200 000, og den kan f.eks.
25 bli bestemt etter gelgjennomtrengings-kromatografi-metoden med polystyroljustering.

De kjente kopolymerene eller de ifølge oppfinnelsen, kan bli anvendt helt alene med parafinholdige oljer av et hvilket som
30 helst opphav som flytforbedrere. Når det gjelder parafiner, kan det dreie seg om f.eks. rettkjedede eller forgrenede alkaner med 8 til 100, fortrinnsvis 10 til 70 C-atomer. De kjente kopolymerene eller de ifølge oppfinnelsen innehar i de forskjellige parafinholdige oljene en bred virkning. De er
35 dessuten generelt anvendbare, f.eks. i råoljer, andre parafinholdige oljer og parafinholdige oljeprodukter av forskjellig opphav. Som parafinholdige oljer forstår man

f.eks. råolje, andre parafinholdige oljer og parafinholdige oljeprodukter, som de som hoper seg opp ved bearbeiding av råoljer, f.eks. som destillasjonsprodukter som dieseldrivstoff eller hydraulikkolje. Spesielt egnet er de som
5 flytforbedrere for rå- og restoljer. I Compositions and Properties of Petroleum, F. Enke Publishers, Stuttgart 1981, s. 1 til 37, er det beskrevet parafinholdige oljer, som kopolymerene ifølge oppfinnelsen er egnet som krystallisasjonshemmere.

10 Man kan atskille kjente kopolymerer og de ifølge oppfinnelsen fra oppløsningsmidlet og tilsette de atskilte kopolymerene til oljen. Hvis man vil isolere kopolymerene fra reaksjonsblandingen, så er dette mulig f.eks. ved avdestillering av
15 oppløsningsmiddel eller ved utfelling, f.eks. ved tilsetning av aceton. Det kan imidlertid være fordelaktig å ikke isolere flytforbedreren, men i stedet den ved polymerisasjon oppnådde løsning som tilsettes jordolje for forbedring av flytegenskaper. Generelt blir kopolymerene ifølge oppfinnelsen
20 tilsatt oljen i slike mengder at innhold av kopolymer ligger i området fra 10 til 10 000 vekt-ppm, fortrinnsvis i området fra 50 til 50000 vekt-ppm. Den optimale anvendelseskonsentrasjonen kan være forskjellig ved forskjellige oljer. Den kan eventuelt lett bli målt f.eks. ved at man fastslår ved
25 rutinemessig stivnepunktbestemmelse (f.eks. ifølge DIN ISO 3016 fra oktober 1982 eller ASTM-norm nr. 97B, seksjon 6f) eller ved rutinemessige viskositetsmålinger, ved hvilken anvendelseskonsentrasjon det opptrer en optimal forbedring av flytforholdene. Tilsetningen av kjente kopolymerer eller de
30 ifølge oppfinnelsen, kan foregå allerede i borehullet for råoljen, men også før eller under transport, lagring og/eller videre bearbeiding.

Kjente kopolymerer og de ifølge oppfinnelsen forbedrer
35 flytforholdene til parafinholdige oljer fremfor alt ved lave temperaturer, og dette fører til større senking av stivnepunktet sammenlignet med parafinhemmere fra kjent teknikk.

Dersom det fører til dannelsen av bunnfall ved krystallisasjon av parafin, blir det ved de kjente kopolymerene og de foreliggende ifølge oppfinnelsen ikke dannet så kompakte og/eller ikke så sterkt heftende avlagringer. Bearbeidbarheten av parafinholdige oljer, som råoljer, restoljer, oljestedillater, som f.eks. dieseldrivstoffer, mineraloljer, smøreoljer, hydraulikkoljer osv., blir totalt betydelig forbedret ved lavere temperaturer ved tilsetning av kjente kopolymerer og de ifølge oppfinnelsen og forstoppninger ved transport, lagring og/eller bearbeiding inntreffer ikke så lett. Dette gjelder også for å hemme oljer mot vanskelig krystallisasjon av parafiner.

Egenstivnepunktene til 50 vekt-% oppløsninger av kjente kopolymerer og de ifølge oppfinnelsen i aromatiske oppløsningsmidler og deres blandinger som f.eks. i toluol, xylol eller Shellsol AB ligger under 20°C og dermed betydelig under de vanlige flytforbedrerne. Tilsetning til jordolje, hhv. til jordoljefraksjonen kan følgelig foregå uten forutgående oppvarming og/eller av konsentrert oppløsning.

Virkningen til de fremstilte ko- hhv. terpolymerisatene ifølge oppfinnelsen og de kjente kopolymerisatene blir beskrevet ved bestemmelse av stivnepunktet (Pour points) ifølge fremgangsmåten etter DIN ISO 3016. I denne fremgangsmåten blir de ikke-additiverte, hhv. de med polymerisat-additiverte råoljeprøvene, utprøvet når det gjelder flyteevne under definerte betingelser etter forutgående oppvarming og etterfølgende definerte avkjøling. Med de kjente polymerisatene og de ifølge oppfinnelsen blir stivnepunktsundersøkelsene foretatt med en indisk råolje som i ubehandlet tilstand oppviste et stivnepunkt på 29°C.

De oppnådde resultatene er sammenfattet i tabell 1. De nevnte anvendelseskonsentrasjonene (ppm) henviser til polymerisater som inneholder 50% virkestoff. Produktene med høyere virkestoffinnhold blir fortynnet med oppløsningsmidler til et

50% virkestoffinnhold, produkter med lavere virkestoffinnhold blir tilsatt i en tilsvarende høyere tilsetningsmengde.

Tabell 2 viser sammenligningsforsøk med kjente stivnepunkt-
nedsettere.

Tabell 3 viser egenstivnepunktene til kopolymerene ifølge oppfinnelsen.

De følgende eksemplene vil forklare oppfinnelsen nærmere.

I. Fremstilling av monomerer

I det følgende vil fremstilling av monomerer bli beskrevet der det ikke dreier seg om vanlige produkter som er i handelen. Betegnelsen EO står for etylenoksideneheter, betegnelsen PO står for propylenoksideneheter, betegnelsen PO står for propylenoksideneheter.

1. Fremstilling av allylpolyglykol-benzoylester

I en 500 ml 4-halset kolbe med rører, kontakttermometer, tilbakestrømmingskjøler og gassinnføringsrør, blir 28,2 g benzoylchlorid og 73,2 g allylpolyglykol (7 EO) oppløst i 100 g toluol. Det blir omrørt i 8 timer ved 60°C, og for å hindre HCl-utføring blir oppløsningen blåst med nitrogen. Etter avsluttet reaksjon blir oppløsningsmidlet fjernet i vakuum. Man får 90 g (96% av teoretisk) av en lysegul olje.

IR (film): 1705 cm^{-1} (-C(O)-O-).

^1H -NMR (CDCl_3/TMS i. standard): 7,45 ppm (m, 3H); 8,04 ppm (m, 2H).

2. Fremstilling av allylpolyglykol-stearoylester

Analog I.1.

5 IR (film): 1720 cm^{-1} ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$).

^1H -NMR (CDCl_3/TMS i. standard): 0,8 ppm (t,3H); 1,3 ppm (s,30H); 1,6 ppm (m,2H); 2,3 ppm (t,2H).

3. Fremstilling av allylpolyglykol-acetat

10

30,6 g acetanhydrid og 110 g allylpolyglykol (7 EO) blir omrørt i 140 g toluol i 5 timer ved 75°C . Deretter blir toluol og eddiksyre fjernet ved destillasjon i vakuum. Man får 121 g (kvantitativt utbytte) av en rødbrun olje.

15

IR (film): 1725 cm^{-1} ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$).

^1H -NMR (CDCl_3/TMS i. standard): 2,06 ppm (s,3H).

II. Fremstilling av kopolymerer

20

Prosentangivelsen er i alle tilfeller å forstå som vekt-prosenter. Egenviskositetsverdien K blir bestemt etter Ubbelohde ved 25°C i toluol ved en polymerkonsentrasjon på 5 vekt-%.

25

Polymerisasjonen blir gjennomført i en 1 liters femhalset kolbe utstyrt med ankerrører, tilbakestrømskjøler, kontakt-termometer, gassinnføringsrør og dråpetrakt. Den anvendte oppløsningen til polymerisasjon blir skylt med nitrogen.

30

1. Fremstilling av kopolymerer av stearylakrylat og 10 vekt-% allylpolyglykol

35

90 g stearylakrylat og 10 g allylpolyglykol (7 EO) blir oppvarmet til 50°C i 74 g toluol under gjennomstrømming av nitrogen. Ved denne temperaturen blir det i løpet av et tidsrom på 30 min. tilført en katalysatoropløs-

ning av 1,0 g azo-bis-isobutyronitril i 25 g toluol. Man omrører videre en time ved 60, 70, 80 og 90°C og får således en lysegul kopolymer, som med toluol blir innstilt til et faststoffinnhold på 50. Denne kopolymeren besitter en K-verdi (5%) på 30. Egenstivnepunktet til polymeroppløsningen ligger ved 18°C.

2. Fremstilling av en kopolymer av stearylakrylat og 10 vekt-% allylmetylpolyglykol

112,5 g stearylakrylat og 12,5 g allylmetylpolyglykol (6 EO) blir under oppvarming oppløst i 100 ml toluol og polymerisert som beskrevet i eksempel II.1 med azo-bis-isobutyronitril. Man oppnår en kopolymer som blir innstilt med toluol til et faststoffinnhold på 50% og som besitter en K-verdi (5%) på 25.

3. Kopolymerisasjon i butyldiglykol/Shellsol AB

133 g stearylakrylat og 7 g allylpolyglykol (7 EO) blir oppløst under oppvarming til 50°C og gjennomstrømming av nitrogen i en blanding av 15 g butyldiglykol og 15 g Shellsol AB. Ved tilsetning av en oppløsning med 0,7 g azo-bis-isobutyronitril i 15 g butyldiglykol og 15 g Shellsol AB i løpet av et tidsrom på 30 min. og deretter etter oppvarming, blir det oppnådd en kopolymer med en K-verdi (5%) på 30. Egenstivnepunktet til den 40 vekt-% polymeroppløsning som er fortynnet med Shellsol AB, ligger ved 18°C.

4. Fremstilling av en kopolymer av allylpolyglykol og alkylakrylat under katalyse ved tert-butyl-peroksy-pivalat

95 g alkylakrylat (kjedegjennomsnitt av 42% C₁₈-, 11% C₂₀-, 45% C₂₂- og 2% C₂₄-alkohol) og 5 g allylpolyglykol (7 EO) blir oppløst i 80 g toluol og polymerisert ved tilsetning av en oppløsning med 0,75 g tert.-butyl-peroksy-pivalat som beskrevet under eksempel II.1. Den resulterende polymeren har

en K-verdi (5%) på 30. Egenstivnepunktet til den resulterende polymeroppløsningen ligger ved 22°C.

5. Kopolymer av stearylakrylat og allylpolyglykolacetat

95 g stearylakrylat og 5 g av den fremstilte allylpolyglykolacetaten i eksempel I.1. blir polymerisert analogt til eksempel II.1. Den resulterende 50% polymeroppløsningen har en K-verdi (5%) på 33.

6. Kopolymer av stearylakrylat og 5% allylpolyglykol

95 g stearylakrylat og 5 g allylpolyglykol (med 4 EO) blir polymerisert analogt til eksempel II.1. Polymeren har en K-verdi (5%) på 33.

7. Terpolymer av maleinsyre-stearylester, stearylakrylat og 10% allylpolyglykol

48 g maleinsyreoktadecylester, 41 g stearylakrylat og 10 g allylpolyglykol (7 EO) blir polymerisert i 100 g toluol som beskrevet i eksempel II.1. Den resulterende polymeren har en K-verdi (5%) på 15.

8. Forestring av et kopolymerisat av stearylakrylat og allylpolyglykol med acetylklorid

100 g av en 50% oppløsning av en kopolymer av 90 g stearylakrylat og 10 g allylpolyglykol ifølge eksempel II.1 blir blandet med 3,0 g acetylklorid og omrørt i 8 timer ved 75°C. For å hindre HCl-utstrømming, blir oppløsningen blåst med nitrogen. Den resulterende polymeren har en K-verdi (5%) på 35.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS i. standard) = 2,05 ppm (s).

Analog til eksempel II.1. blir følgende kopolymerer fremstilt på basis av stearylakrylat:

<u>Eksempel</u>	<u>Komonomer</u>	<u>K-verdi</u>
5 9	10% allylalkohol (10 EO)	45
10	2% allylalkohol (15 EO)	40
11	5% allylalkohol (10 PO)	36
12	5% allylalkohol (5 EO + 5 PO)	42
13	5% 2-metyl-3-buten-2-ol (9 EO)	37

Tabell 1

<u>Produkt</u>	<u>Anvendelses- mengde (ppm)</u>	<u>Stivne punkt (°)</u>
Kopolymer ifølge eksempel II.1	300	15,7
15 Kopolymer ifølge eksempel II.1	500	8,2
Blanding av 20% kopolymer etter eksempel II.1 og 80% polyakryl- syre-C ₁₈ -C ₂₂ -alkylester	300	13,3
20 "	500	6,9
Kopolymer ifølge eksempel II.2	300	12,3
Kopolymer ifølge eksempel II.2	500	9,6
25 Blanding av 20% kopolymer etter eksempel II.1 og 80% polyakryl- syre-C ₁₈ -C ₂₂ -alkylester	300	11,3
"	500	8,7
Kopolymer ifølge eksempel II.3	300	17,1
30 Kopolymer ifølge eksempel II.3	500	13,8
Kopolymer ifølge eksempel II.4	300	15,1
Kopolymer ifølge eksempel II.4	500	11,7
35 Kopolymer ifølge eksempel II.5	300	16,9
Kopolymer ifølge eksempel II.5	500	9,7

Tabell 1 (forts.)

	Produkt	Anvendelses- mengde (ppm)	Stivne punkt (°)
5	Kopolymer ifølge eksempel II.6	300	15,5
	Kopolymer ifølge eksempel II.6	500	9,2
	Terpolymer ifølge eksempel II.7	300	17,2
10	Terpolymer ifølge eksempel II.7	500	12,4
	Kopolymer ifølge eksempel II.8	300	15,2
	Kopolymer ifølge eksempel II.8	500	10,2
15	Kopolymer ifølge eksempel II.9	300	18,4
	Kopolymer ifølge eksempel II.9	500	12,8
	Kopolymer ifølge eksempel II.10	300	16,1
20	Kopolymer ifølge eksempel II.10	500	9,4
	Kopolymer ifølge eksempel II.11	300	18,6
	Kopolymer ifølge eksempel II.11	500	12,8
25	Kopolymer ifølge eksempel II.12	300	18,5
	Kopolymer ifølge eksempel II.12	500	13,3
	Kopolymer ifølge eksempel II.13	300	16,4
30	Kopolymer ifølge eksempel II.13	500	11,9

Tabell 2
Sammenligningseksempler

	<u>Produkt</u>	<u>Anvendelses- mengde (ppm)</u>	<u>Egenstivne- punkt (°)</u>
5	Paradyne 70	300	25,5
	Paradyne 70	500	23,0
	Paradyne 85	300	30,6
10	Paradyne 85	500	30,5
	Shellswim 5 T	300	21,3
	Shellswim 5 T	500	14,0
	Shellswim 11 T	300	20,5
15	Shellswim 11 T	500	14,0

De nevnte flytforbedrerne i tabell 2 er produkter som er
vanlige i handelen fra firmaene Exxon (Paradyne 70, Paradyne
80) og Shell (Shellswim 5 T, Shellswim 11 T).

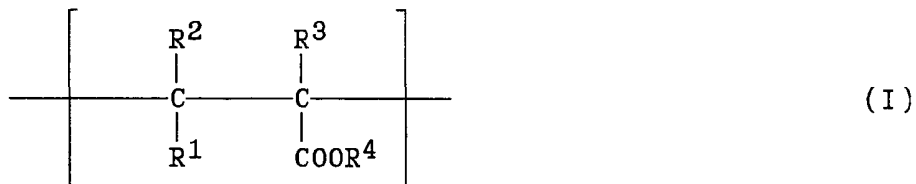
Tabell 3

	<u>Produkt</u>	<u>Egenstivnepunkt (°C)</u>
25	Kopolymer ifølge eksempel II.1 (50%)	18
	Kopolymer ifølge eksempel II.3 (40%)	18
30	Kopolymer ifølge eksempel II.4 (48%)	22
	Kopolymer ifølge eksempel II.9 (53%)	19
35	Kopolymer ifølge eksempel II.10 (57%)	21

P a t e n t k r a v

1.

Kopolymerer basert på etylenisk umettede karboksylsyreestere,
 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder 50 til
 99,9 vekt-%, fortrinnsvis 70 til 99,9 vekt-% av minst et
 gjentakende strukturelement med formel (I):



der

R^1 og R^2 uavhengig av hverandre står for hydrogen, fenyl
 eller en gruppe med formel COOR^4 ,

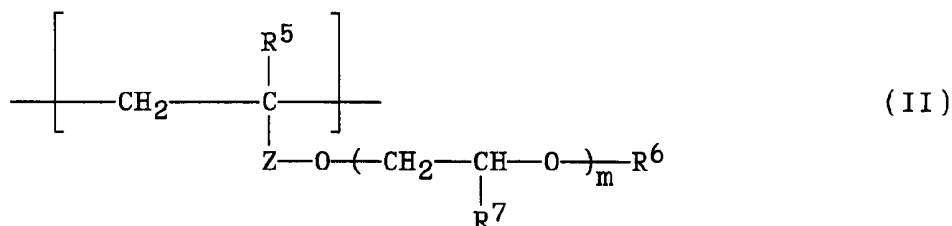
R^3 står for hydrogen, metyl eller en gruppe med formel
 CH_2COOR^4 , eller

R^2 og R^3 står sammen for C_4 - til C_7 -alkylen, og

R^4 står for hydrogen, C_8 - til C_{40} -alkyl eller C_8 - C_{40} -alkenyl,

med den forutsetning at de gjentakende strukturelementene med
 formel (I) inneholder minst en, høyst to, karboksylsyre-
 enheter med formlene COOR^4 , CH_2COOR^4 i et strukturelement,

og 0,1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 30 vekt-% av minst
 et gjentakende strukturelement med formel (II):



der

R⁵ står for hydrogen eller metyl,

Z står for C₁- til C₃-alkyl,

R⁶ står for hydrogen, C₁- til C₃₀-alkyl, cykloalkyl, aryl
5 eller -C(O)-R⁸,

R⁷ står for hydrogen eller C₁- til C₂₀-alkyl,

R⁸ står for C₁- til C₃₀-alkyl, C₃- til C₃₀-alkenyl, cyklo-
alkyl eller aryl og,

m betyr et tall fra 1 til 60, fortrinnsvis mellom 1 og 30,
10 med den forutsetning at dersom R⁶ er lik hydrogen, er R¹
og R² ikke samtidig lik hydrogen.

2.

Kopolymerer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d
15 a t

R¹ og R² uavhengig av hverandre står for hydrogen eller en
gruppe med formel COOR⁴,

R⁴ står for C₁₀- til C₂₄-alkyl,

R⁶ står for hydrogen eller C₁- til C₂₄-alkyl,

20 R⁷ står for hydrogen eller metyl, og

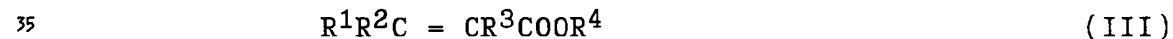
R⁸ står for C₁-C₂₂-alkyl eller fenyl.

3.

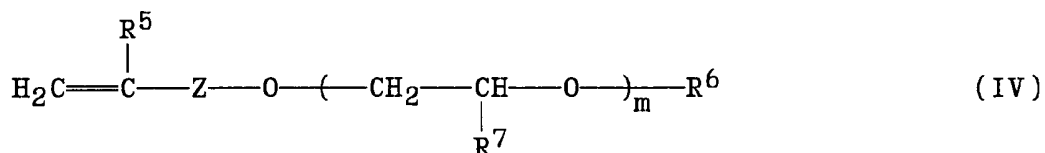
Kopolymerer ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t
25 v e d a t egenviskositeten i en 5 vekt-% polymeropp-
løsning i toluol bestemt etter Ubbelohde, ligger mellom 100
og 100, fortrinnsvis mellom 10 og 80.

4.

30 Fremgangsmåte for fremstilling av kopolymerer ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t man radikalpoly-
meriserer 50 til 99,9 vekt-%, fortrinnsvis 70 til 99,9 vekt-%
av monomeren med formel (III)



og 0,1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 30 vekt-% av monomeren med formel (IV)



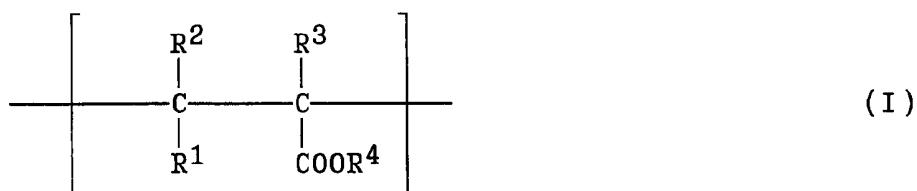
der R^1 til R^8 , Z og m har betydninger som definert i krav 1.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d a t man polymeriserer mellom 50 til 99,9 vekt-%,
fortrinnsvis mellom 70 til 99,9 vekt-% av monomeren med
formel (III), og 0,1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 30
vekt-% av monomeren med formel (IV) oppløst i et organisk
oppløsningsmiddel og i nærvær av en radikalstarter ved 30 til
150°C.

6.

Anvendelse av kopolymerer som inneholder 50 til 99,9 vekt-%,
fortrinnsvis 70 til 99,9 vekt-% av minst et gjentakende
strukturelement med formel (I)



der

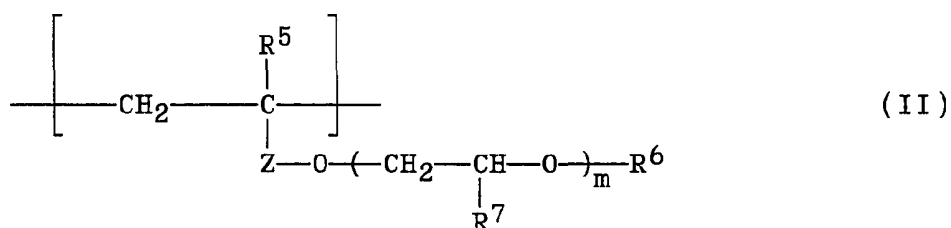
R^1 og R^2 uavhengig av hverandre står for hydrogen, fenyl
eller en gruppe med formel COOR^4 ,

R^3 står for hydrogen, metyl eller en gruppe med formel
 CH_2COOR^4 , eller

R^2 og R^3 står sammen for C_4 - til C_7 -alkylen, og

R^4 står for hydrogen, C_8 - til C_{40} -alkyl eller C_8 - C_{40} -alkenyl,

med det forbehold at de gjentakende strukturelementene med formel (I) inneholder minst en, høyst to, karboksylsyre-enheter med formlene COOR^4 , CH_2COOR^4 i gjentakende strukturelement, og 0,1 til 50 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 30 vekt-% av minst et gjentakende strukturelement med formel (II):



der

R^5 står for hydrogen eller metyl,

Z står for C_1 - til C_3 -alkyl,

R^6 står for hydrogen, C_1 - til C_{30} -alkyl, cykloalkyl, aryl eller $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^8$,

R^7 står for hydrogen eller C_1 - til C_{20} -alkyl,

R^8 står for C_1 - til C_{30} -alkyl, C_3 - til C_{30} -alkenyl, cykloalkyl eller aryl og,

m betyr et helt tall fra 1 til 60, fortrinnsvis mellom 1 og 30, til forbedring av flyteevnen til parafinholdige oljer.

7.

Anvendelse ifølge krav 6, der

R^1 og R^2 uavhengig av hverandre står for hydrogen eller COOR^4 ,

R^4 står for C_{10} - til C_{24} -alkyl,

R^6 står for hydrogen eller metyl,

R^7 står for hydrogen eller metyl, og

R^8 står for C_1 - til C_{22} -alkyl eller fenyl.

8.

Anvendelse ifølge krav 6, der

R^1 og R^2 står for hydrogen,

R³ står for hydrogen eller metyl, og
R⁶ står for hydrogen.

9.

5 Blanding, k a r a k t e r i s e r t v e d at den
inneholder 10 til 90 vekt-% av en kopolymer ifølge krav 1, og
10 til 90 vekt-% av en polyakrylsyre-C₈-C₂₄-alkylester,
eller 10 til 90 vekt-% av et aromatisk oppløsningsmiddel.

10 10.

Parafinholdig olje, k a r a k t e r i s e r t v e d at
den inneholder en kopolymer ifølge krav 1 i en virksom mengde
fra 10 til 10 000 vekt-ppm, fortrinnsvis 50 til 5000 vekt-
ppm.

15

20

25

30

35