



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 163454

(51) Int. Cl.⁸ C 10 L 1/18

(21) Patentsøknad nr. **834647**

(22) Inngivelsesdag 16.12.83

(24) Løpedag 16.12.83

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **RUHRCHEMIE AKTIENGESellschaft,**
Bruchstrasse 219,
D-4200 Oberhausen 11,
DE.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 25.06.84

(44) Utlegningsdag 19.02.90

(72) Oppfinner **JOHN HOBES, Dinslaken,**
KARL HEINZ HEIER, Frankfurt,
DE.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.12.82, DE, nr. 3247753.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ANVENDELSE AV VOKSAKTIGE KOPOLYMERER
SOM ADDITIV I MINERALOLJEPRODUKTER.**

(57) Sammendrag Voksaktige kopolymerer av etylen med alkenkar-
boksylsyreester og/eller vinylester anvendes
som flytforbedringsmiddel for råoljer og middel-
destillater fra råoljestedillasjon.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1235836.

Foreliggende oppfinnelse vedrører anvendelse av voksaktige kopolymerer av etylen som flytforbedringsmiddel for råoljer og middel-destillater fra råoljedestillasjon.

De økonomisk viktigste midler for nedsettelse av størknepunkt og forbedring av flyteevnen for råoljer og middel-destillater er kopolymerer av etylen med estere av vinylalkoholer, spesielt vinylacetat. Slike kopolymerer og deres anvendelse er for eksempel beskrevet i DE-off.skrifter 1.914.756 og 2.515.805. Fra GB-patentskrift 1.235.836 er det kjent å anvende kopolymerer av etylen og vinylmetylketon som flytforbedringsmiddel.

Fremstilling av de nevnte kopolymerer foregår i alminnelighet i autoklaver ved temperaturer fra 80 til 150°C og trykk fra 50 til 150 bar med peroksyder som initiatorer og i nærvær av organiske løsningsmidler som reaksjonsmedium.

Gjenstanden for foreliggende oppfinnelse er anvendelse av voksaktige kopolymerer med en molekylvekt fra 500 til 20.000, som består av minst 60 vekt% etylen-enheter, minst 1 vekt% alkenkarboksylsyreester- og/eller vinylesterenheter, 1 til 30 vekt% vinylketon-enheter og også mindre mengder av vanlige ytterligere monomerer som er kopolymeriserbare med etylen, som flytforbedringsmiddel for råoljer og middel-destillater fra råoljedestillasjon.

Fremstillingen av de i henhold til oppfinnelsen anvendte etylen-kopolymerer foregår ved polymerisering av monomerblandingen ved temperaturer på 100 - 350°C og trykk på 1000 - 8000 bar i nærvær av radikaldannende initiatorer. Ved polymeriseringen kreves det ikke nærvær av et løsningsmiddel som reaksjonsmedium. Man oppnår da umiddelbart løsningsmiddelfrie produkter.

Det har nemlig overraskende vist seg at voksaktige kopolymerer av etylen, som ved siden av alkenkarboksylsyreesterenheter og/eller vinylesterenheter, også inneholder vinylketonenheter, gir en betydelig forbedring av flyteevnen til både middel-destillater fra råoljedestillasjon og også til selve råoljene, sammenlignet med tradisjonelle produkter. Forbedringen av flyteevnen tilsvarende ved dette ikke bare en additiv virkning av innholdet i etylen-kopolymeren av ester- og vinylketonenheter. Det viser seg derimot at virkningen av ester- og vinylketon-enhetene forsterkes synergistisk.

163454

2

Kopolymerene inneholder fortrinnsvis 75 til 94 vekt% etylenenheter, 5 til 15 vekt% alkenkarboksylsyreester-enheter og 1 til 10 vekt% vinylketon-enheter.

Det etylen som anvendes som utgangsmateriale har en for polymeriseringsreaksjoner vanlig renhet på minst 99,9%. Som alkenkarboksylsyreester kan det anvendes estere av alkenkarboksylsyrer med 3 til 12 karbonatomer med primære, sekundære eller tertiære alkoholer som inneholder 1 til 8 karbonatomer. Eksempler er metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat eller 2-etyl-heksylakrylat. Eksempler på vinylestere er vinylacetat og vinylpropionat, og spesielt egnet er vinylacetat. Som vinylketon kommer forbindelser så som vinylmetylketon, vinyletylketon, vinylpropylketon og foretrukket vinylmetylketon i betraktning.

Ytterligere monomerer som er kopolymeriserbare med etylen, som dessuten kan innholdes i kopolymerene, er f.eks. C₃- til C₈-alkener, vinyl- og alkenyleter, vinyl- og alkenyl-alkoholer, N-vinyl- og N-alkenyl-forbindelser, så som N-vinylpyrrolidon, N-vinylkarbazol, N-vinylkaprolaktam, akryl- og metakrylamider, akryl- og metakryl-nitriler, vinyl- og alken-ketoner, vinyl- og alkenyl-sulfoner og -sulfonater, -dikarbonater, -syreanhydrider og -styren.

Polymeriseringen foregår i nærvær av katalytiske mengder av radikal-dannende initiatorer, f.eks. oksygen, i mengder på 2 til 250 mol-ppm, basert på etylen som skal polymeriseres. Ved siden av oksygen kan det også som initiativ anvendes peroksyder, så som tert.-butylperbenzoat, dilauroylperoksyd, di-tert.-butylperoksyd eller azo-smørsyredinitril, i mengder på 2 til 200 mol-ppm, basert på etylenet. Innstillingen av molekylvekten foregår ved moderatorer, så som alifatiske alkoholer og/eller karbonyl-forbindelser, mettede, umettede eller klorerte hydrokarboner eller hydrogen. Disse anvendes i avhengighet av den ønskede molekylvekt i konsentrasjoner mellom 2 og 25 vol%, basert på anvendt etylen. Kopolymerene som anvendes i henhold til oppfinnelsen har molekylvekter fra 500 til 20.000, bestemt etter K. Rast, Ber. 550, 1922.

De foran beskrevne kopolymerer forbedrer flytegenskapene til mineraloljer så som middeldestillater fra råoljedestillasjon og også selve råoljen. Deres virkning beror på at de innvirker på krystallveksten til de paraffiner som felles ut i kulde på

den måte at paraffin-krystallene blir små og ikke agglomererer og derfor kan passere gjennom filteret. Disse kopolymerer setter man vanligvis til mineraloljer i form av ca. 40 til 50 %ige løsninger i et aromatisk hydrokarbon. Kopolymer-mengden, basert på mineraloljen, skal utgjøre 0,001 til 2, fortrinnsvis 0,005 til 0,5 vekt%. Kopolymerene kan anvendes alene eller også sammen med andre olje-additiver, eksempelvis sammen med andre midler for nedsettelse av størknepunkt eller avvoknings-hjelpemidler, korrosjonsinhibitorer, antioksydanter eller slam-inhibitorer.

I de følgende eksempler vises forbedringen av flyteevnen hos middeldestillater eller råoljedestillater ved anvendelse i henhold til oppfinnelsen av bestemte kopolymerer av etylen ved hjelp av "kald-filter-tilstoppings-testen" (CFPPT). Denne test er beskrevet i J. of the Inst. of Petr., bind 52, juni 1966, s. 173 til 185, og også i DIN 51 428.

Sammenligningseksempel A

Et paraffinrikt middeldestillat med koke-begynnelse 175°C, 5%-punkt 195°C, 95%-punkt 365°C, koke-slutt 383°C og en CFPP-verdi på +5°C tilsettes 200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en kopolymervoks av etylen og 20% vinyl-acetat, med en viskositet (ved 140°C) på 450 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på 0°C.

Sammenligningseksempel B

Dersom middeldestillatet fra sammenligningseksempel A under ellers like betingelser tilsettes en kopolymervoks av etylen og 22% t-butylakrylat, som har en viskositet (ved 140°C) på 550 mPas, så får det behandlede middeldestillat en CFPP-verdi på + 1°C.

Sammenligningseksempel C

Dersom middeldestillatet fra sammenligningseksempel A under ellers like betingelser tilsettes en kopolymervoks av etylen og 10% metylvinylketon, som har en viskositet (ved 140°C) på 500 mPas, så blir det målt en CFPP-verdi på + 1°C.

Sammenligningseksempel D

Et middeldestillat med koke-begynnelse 178°C, 5%-punkt 201°C, 95%-punkt 359°C, koke-slutt 376°C og en CFPP på -4°C tilsettes

163454

4

200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en kopolymervoks av etylen og 24% vinylacetat, med en viskositet (ved 140°C) på 1600 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på - 7°C.

Eksempel 1

Middeldestillatet fra sammenligningseksempel A tilsettes 200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en terpolymervoks av etylen, 19% vinylacetat og 1% metylvinylketon, med en viskositet (ved 140°C) på 440 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på - 3°C.

Eksempel 2

Middeldestillatet fra sammenligningseksempel A tilsettes 200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en terpolymervoks av etylen, 15% t-butylakrylat og 3% metylvinylketon, med en viskositet (ved 140°C) på 600 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på - 4°C.

Eksempel 3

Middeldestillatet fra sammenligningseksempel A tilsettes 200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en terpolymervoks av etylen, 15% vinylacetat og 5% metylvinylketon, med en viskositet (ved 140°C) på 1480 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på - 4°C.

Eksempel 4

Middeldestillatet fra sammenligningseksempel A tilsettes 200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en terpolymervoks av etylen, 5% vinylacetat og 10% vinylmetylketon, med en viskositet (ved 140°C) på 560 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på - 6°C.

Eksempel 5

Middeldestillatet fra sammenligningseksempel D tilsettes 200 ppm av et additiv som inneholder 48% av en terpolymervoks av etylen, 10% vinylacetat og 10% metylvinylketon, med en viskositet (ved 140°C) på 1450 mPas. Det således behandlede middeldestillat får en CFPP-verdi på - 14°C.

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse av voksaktige kopolymerer med molekylvekt 500 til 20 000, som består av minst 60 vekt% etylenenheter, minst 1 vekt% alkenkarboksylsyre-ester- og/eller vinylester-enheter og 1 til 30 vekt% vinylketon-enheter så vel som mindre mengder av andre vanlige monomerer som kan kopolymeriseres med etylen og som fremstilles fra monomerblandingen ved 100 til 350°C og 1000 til 8000 bar i nærvær av radikaldannende initiatorer, som flytforbedringsmiddel for råoljer og middeldestillater fra råoljdestillasjon.
2. Anvendelse av voksaktige kopolymerer i henhold til krav 1, hvorved de inneholder 75 - 94 vekt% etylen-enheter.
3. Anvendelse av voksaktige kopolymerer i henhold til krav 1 og 2, hvorved de inneholder 5 - 15 vekt% alkenkarboksylsyreester-enheter.
4. Anvendelse av voksaktige kopolymerer i henhold til krav 1 til 3, hvorved de inneholder 1 - 10 vekt% vinylketon-enheter.
5. Anvendelse av voksaktige kopolymerer i henhold til krav 1 til 4, hvorved de som alkenkarboksylsyreester-enhet inneholder estere av alkenkarboksylsyrer med 3 - 12 karbonatomer og primære, sekundære eller tertiære alkoholer med 1 - 8 karbonatomer.
6. Anvendelse av voksaktige kopolymerer i henhold til krav 1 til 5, hvorved de som vinylester-enhet inneholder vinylacetat.
7. Anvendelse av voksaktige kopolymerer i henhold til krav 1 til 6, hvorved de som vinylketon-enhet inneholder metylvinylketon.