



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315477**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup>

C 10 L 1/18, C 10 M 145/08, 145/16,  
C 10 M 145/12, 145/02

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19963498	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1996.08.22	søknadsnummer	1995.02.22, PCT/EP95/00666
(24) Løpedag	1995.02.22	(85) Videreføringsdag	1996.08.22
(41) Alm. tilgj.	1996.10.15	(30) Prioritet	1994.02.25, GB, 9403660
(45) Meddelt dato	2003.09.08		

(71) Patenthaver	ExxonMobil Chemical Patents Inc, P O Box 710, Linden, NJ 07036, US
(72) Oppfinner	Gerald Ivan Brown, Wantage, Oxfordshire OX12 9TL, England, GB Iain More, Abingdon, Oxfordshire OX14 3UT, England, GB Robert Dryden Tack, Abingdon, Oxfordshire OX14 1XB, England, GB Brian William Davies, Blewbury, Oxfordshire OX11 9PD, England, GB Derek Alan Towe, Wantage, Oxfordshire OX12 8JX, England, GB
(74) Fullmektig	Zacco Norway AS, 0106 Oslo

---

(54) Benevnelse **Oljesammensetninger med forbedrede lavtemperaturegenskaper, og anvendelse av slike oljesammensetninger og av deres additiver**

(56) Anførte publikasjoner WO 9400537, EP A 214786, EP 225688

(57) Sammendrag

Additiver som har visse hydrokarbylgrupper og forbedrer hydrokarbonoljers lavtemperatur egenskaper.

Foreliggende oppfinnelse vedrører oljesammensetninger med forbedrede lavtemperatur-egenskaper, som innbefatter additiver som gir hydrokarbonoljer slike egenskaper, samt anvendelse av slike additiver og oljesammensetninger.

5 Det generelle problemet med nedsatt hydrokarbonolflytbarhet ved lave temperaturer er kjent innen teknikken. Hydrokarbonoljer inneholder typisk normale alkaner som utfelles fra bulkoljen ved å under sløringspunkttemperaturen for oljen, under dannelse av voks-krystaller. Disse vokskrystallene modifierer strømningsegenskapene til hydrokarbon-oljen, og danner tilslutt en svampaktig masse som sperrer bulkoljen.

10

En vel anerkjent løsning på dette problemet er å benytte kjemiske additiver for å forbedre hydrokarbonoljens flytbarhet ved temperaturer under sløringspunktet. Denne forbedringen kan resultere fra additivsamvirket med vokskrystallene som dannes, f.eks. ved å redusere krystallstørrelse, idet de mindre vokskrystallene viser seg mindre

15 tilbøyelige til å tette igjen sine filtre. Andre additiver inhiberer vokskrystallisering til plater, og bevirker isteden adsorpsjon av voksemåter som gir nålformede krystaller som lettere passerer gjennom filterporene. Mange slike "lavtemperatur-flytforbedrende" additiver har blitt beskrevet i teknikken.

20 Slike additiver utviser imidlertid problemet med å ha ikke-universell anvendelse over området av hydrokarbonoljetyper. Et spesielt additiv vil typisk vise seg effektivt kun i oljer som deler disse fysikalske egenskaper, og vil vise seg å være stort sett ineffektivt i andre oljer. Det er en kontinuerlig utfordring med hensyn til å konstruere additiver som er effektive i et område av oljer, og spesielt i de oljer som hittil innen teknikken har

25 hvert ansett som vanskelige å behandle med konvensjonelle lavtemperatur-flytforbedrende additiver.

Kampolymerer har generelt en eller flere langkjedede substituenten utragende fra en polymerhovedkjede, idet nevnte substituenten er bundet enten direkte til hovedkjeden

30 eller indirekte til hovedkjeden via velomplasserte atomer eller grupper. Kampolymerer er omtalt i "Comb-like Polymers, Structure and Properties" av N.A. Platé og V.P. Shibaev, publisert i J. Poly. Sci, Macromolecular Revs. 8, sider 117-253 (1974). En rekke kampolymerklasser som er nyttige som lavtemperatur-flytforbedrende additiver har blitt beskrevet innen teknikken.

35

GB-patent 1.469.016 beskriver kampolymerer avledet fra C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> alkylestere av umettede C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> dikarboksylysyrer, idet kopolymerer av di-n-alkylfumarater og vinyl-

acetat er foretrukket. Det er vist at slike kampolymerer er effektive som lavtemperatur-flytforbedrende midler kun i brennoljer som har høye endepunkter, dvs. sluttkokepunkter over 371°C.

- 5 EP-patentsøknad nr. 0.282.342 beskriver kampolymerer avledet fra et C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub> alfa-olefin eller aromatisk substituert olefin, og en mono- eller di-C<sub>8</sub>-C<sub>23</sub> alkylester av visse umettede karboksylsyrer. Slike polymerer har vist seg å være effektive som lavtemperatur-flytforbedrende midler kun i brennoljer som har relativt høyt sluttkokepunkt over 360°C.

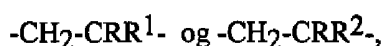
10

GB-patent 2.023.645 beskriver en trekomponent-additivkombinasjon for brennoljer, hvor "komponent B" er en kampolymer som har hydrokarbylsubstituenten i form av rett-kjedede alkylgrupper med 6-30 karbonatomer. Slike additivkombinasjoner er påvist å være effektive som lavtemperatur-flytforbedrende midler og kun som inhibitorer for vokssedimentering i brennstoffer som har sluttkokepunkter på minst 361°C.

15

De heri nevnte kjente kampolymerene har ikke vist seg å være vesentlig fordelaktige i hydrokarbonoljer som mangler den fysikalske egenskapen med høyt sluttkokepunkt.

- 20 WO 94/00386 beskriver oljeoppløselige etylenpolymerer som, i tillegg til enheter avledet fra etylen, har enheter av formler:



- 25 hvor hver R uavhengig representerer H eller CH<sub>3</sub>, og hver R<sup>1</sup> og R<sup>2</sup> uavhengig representerer en gruppe av formel COOR<sup>3</sup> eller OOCR<sup>4</sup>, hvor R<sup>3</sup> og R<sup>4</sup> uavhengig representerer hydrokarbylgrupper med, mest foretrukket, høyst 8 karbonatomer. Spesielt beskrevne eksempler inkluderer etylen-vinyl-n-oktanoat (eksempel G) og etylen-vinyl-n-heptanoat (eksempel F).

30

US-patent 4.863.486 beskriver en klasse av kampolymer som overraskende effektive som lavtemperatur-flytforbedrende middel for destillatbrennoljer som har et relativt snevert og/eller lavt kokeområde, og som anses som vanskelige å behandle. Slike brennoljer er angitt å ha minst en av følgende egenskaper:

35

- (a) et sluttkokepunkt i området 340-370°C,
- (b) 20 og 90% destillasjonspunkter som adskiller seg med mindre enn 100°C,

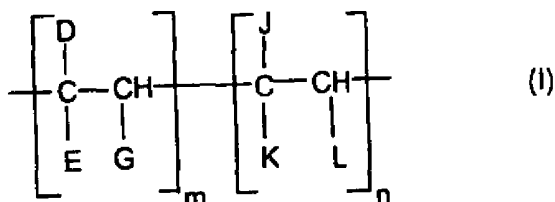
- (c) 90% destillasjonspunkt og sluttkokepunkt som adskiller seg med mellom 10 og 25°C.

Kampolymerene som er angitt for å være effektive i disse brennstoffene omfatter minst 5 25 vekt-% av en monomer som er n-alkylesteren av en monoetylenisk umettet C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mono- eller dikarboksylysyre, idet det gjennomsnittlige antallet av karbonatomer (i det følgende "gjennomsnittlig karbontall") i n-alkylgruppene er fra 12 til 14 og idet andelen av individuelle n-alkylgrupper som har mer enn 14, eller mindre enn 12, karbonatomer er nøye begrenset. Kampolymerer som har n-alkylgrupper (dvs. hydrokarbyl- 10 substituenten) som ikke er i overensstemmelse med dette gjennomsnittlige karbontall-området, som har vist seg å være ineffektive i slike brennstoffer.

Hydrokarbonoljer - og spesielt brennoljer - som fortiden produseres for vinterbruk i mange Skandinaviske, Nord-Amerikanske og andre kalde områder har typisk slørings- 15 punkter på -10°C eller under dette. Slike oljer har ofte et snevert og/eller lavt kokeområde og har også ofte et lavt sluttkokepunkt. Disse oljene er spesielt vanskelige å behandle med lavtemperatur-flytforbedrende additiver. Spesielt viser det seg at oljer med lavt sløringspunkt ved avkjøling utviser høyere grader av vokskrystallisasjon når først sløringspunktet er nådd. Denne hurtige avsetningen av fast voks synes å forstyrre 20 virkningen av konvensjonelle lavtemperatur-flytforbedrende midler.

Man har spesielt funnet at de additivene som er beskrevet i US-patent 4.863.486 som fordelaktige for destillatbrennoljer som har et relativt snevert og/eller lavt kokeområde, stort sett er ineffektive i oljer som har et sløringspunkt på ikke over -10°C, til tross for 25 destillasjonsegenskapene til disse oljene med lavt sløringspunkt. Man har nå overraskende funnet at lavtemperaturflytbarheten til slike oljer med lavt sløringspunkt på vellykket måte kan forbedres ved bruk av kampolymerer som har hydrokarbyl-substituenten med gjennomsnittlig karbontall under 12. Denne forbedrede oljeflytbarheten gjør følgelig at et mekanisk system eller anordning som for normal operasjon er 30 avhengig av disse hydrokarbonoljers flytbarhet kan forbli driftsdyktige ved lavere temperaturer.

Ifølge et første aspekt tilveiebringer derfor foreliggende oppfinnelse en oljesammen- setning som er kjennetegnet ved at den innbefatter en større andel hydrokarbonolje som 35 har et sløringspunkt ikke høyere enn -10°C og en mindre andel av et additiv som innbefatter en kampolymer inneholdende enheter av den generelle formel (I)



5 hvor D representerer COOR<sup>11</sup>, OCOR<sup>11</sup> eller OR<sup>11</sup> grupper,

10 E representerer H, CH<sub>3</sub>, D eller R<sup>12</sup> grupper,

G representerer H eller D gruppe,

J representerer H, R<sup>12</sup> eller en aryl- eller heterocyklisk gruppe,

K representerer H, COOR<sup>12</sup>, OCOR<sup>12</sup>, OR<sup>12</sup> eller COOH grupper,

L representerer H, R<sup>12</sup>, COOR<sup>12</sup>, OCOR<sup>12</sup> eller aryl grupper, og

15

hvor R<sup>12</sup> representerer en hydrokarbylsubstituent inneholdende 1-6 karbonatomer og

hvor R<sup>11</sup> representerer en hydrokarbylsubstituent som er forskjellig fra R<sup>12</sup> og med

gjennomsnittlig karbontall under 12 og hvor m og n representerer molforhold, idet deres

sum er 1 og m er endelig og er opptil og innbefattende 1 og n er fra 0 til mindre enn 1,

20 forutsatt at E, G, J, K og L ikke hver representerer H når D representerer COOR<sup>11</sup> eller OCOR<sup>11</sup>.

Fordelaktige og foretrukne trekk ved sammensetningen fremgår fra de medfølgende krav 2 – 6.

25

Ifølge et annet aspekt tilveiebringer foreliggende oppfinnelse anvendelse av et additiv som definert ovenfor, for tilsetning til en hydrokarbonolje som har et sløringspunkt som ikke er høyere enn -10°C, for forbedring av dens lavtemperatur-flytegenskaper.

30 Ifølge et tredje aspekt tilveiebringer foreliggende oppfinnelse anvendelse av oljesammensetningen ifølge det første aspektet i et mekanisk system eller anordning som for normal drift er avhengig av flytbarheten til hydrokarbonolje, for forbedring av hydrokarbonoljens lavtemperatur-flytegenskaper.

35 Oppfinnelsen beskrives mer detaljert i det nedenstående.

Kampolymeren [i alle aspekter av oppfinnelsen]

Hydrokarbylsubstituenten R<sup>11</sup> har gjennomsnittlig karbontall under 12, fortrinnsvis ikke høyere enn 11,75, mer foretrukket ikke høyere enn 11, og mest foretrukket ca. 10. Et  
5 gjennomsnittlig karbontall på 10 er spesielt fordelaktig.

Ifølge foretrukne utførelser av oppfinnelsen har hydrokarbylsubstituenten R<sup>11</sup> hensiktsmessig et gjennomsnittlig karbontall over 8, og mer hensiktsmessig minst 9.

10 En individuell enhet (I) i polymeren kan ha hydrokarbylsubstituenten R<sup>11</sup> og R<sup>12</sup> som inneholder et forskjellig antall karbonatomer fra de substituenten som befinner seg i naboenheter, forutsatt at de relative andeler av forskjellige enheter i polymeren er slik at det nødvendige gjennomsnittlige karbontall oppnås. De individuelle enhetene har imidlertid fortrinnsvis hydrokarbylsubstituenten som inneholder omtrent det samme  
15 antall karbonatomer, slik at det gjennomsnittlige karbontall for hver av R<sup>11</sup> og R<sup>12</sup> er omtrent lik deres karbontall i individuelle enheter. Mer foretrukket er det gjennomsnittlige karbontall for hver av R<sup>11</sup> og R<sup>12</sup> omtrent lik deres karbontall i den fremherskende individuelle enheten. Alle de individuelle enhetene har fordelaktig substituenten som inneholder det samme antall karbonatomer.

20

I foreliggende sammenheng og ikke bare i forhold til kampolymeren refererer betegnelsen "hydrokarbyl" til en gruppe som består vesentlig eller utelukkende av karbon- og hydrogenatomer slik at gruppen er oleofil av natur. Blant disse kan det nevnes alifatiske (f.eks. alkyl eller alkenyl), alicykliske (f.eks. cykloalkyl eller cyklo-  
25 alkenyl), aromatiske, alifatisk- og alicyklisk-substituerte aromatiske, og aromatisk-substituertealifatiske og alicykliske grupper. Alifatiske grupper er fordelaktig mettet.

Hydrokarbylgrupper kan inneholde substituenten omfattende heteroatomer, forutsatt at de ikke endrer gruppens oleofile natur. Eksempler inkluderer keto, halogen, hydroksy,  
30 nitro, cyano, alkoksy, ester og acyl. Dersom hydrokarbylgruppen er substituert er en enkelt (mono) substituent foretrukket. Eksempler på substituerte hydrokarbylgrupper inkluderer 2-hydroksyetyl, 3-hydroksypropyl, 4-hydroksybutyl, 2-ketopropyl, etoksyetyl, og propoksypropyl. Gruppene kan også eller alternativt inneholde heteroatomer i en kjede eller ring som ellers består av karbonatomer. Egnede heteroatomer inkluderer  
35 f.eks. nitrogen, oksygen og svovel.

Betegnelsen "hydrokarbon" er benyttet analogt i foreliggende sammenheng.

Ifølge foretrukne utførelser av oppfinnelsen er de individuelle hydrokarbylsubstituentene  $R^{11}$  alkylgrupper, og fortrinnsvis n-alkylgrupper slik som n-oktyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl og n-dodecyl.

5

Det er foretrukket at D representerer  $COOR^{11}$  eller  $OCOR^{11}$  og E, G, J, K og L ikke hver representerer H.

$R^{12}$  representerer en hydrokarbylsubstituent inneholdende fra 1 til 6 karbonatomer og hvor  $R^{11}$  representerer en hydrokarbylsubstituent som er forskjellig fra  $R^{12}$  og med gjennomsnittlig karbontall under 12, og fortrinnsvis over 8. I slike utførelser er  $R^{12}$  fordelaktig undergitt det som er foretrukket for gjennomsnittlig karbontall som beskrevet ovenfor. De individuelle enhetene i polymeren har således f.eks. fortrinnsvis  $R^{11}$  substituenten som inneholder vesentlig samme antall karbonatomer.

15

Den antallsmidlere molekylvekten til polymerene kan f.eks. være i området 1.000-120.000, fortrinnsvis 1.000-50.000, mer foretrukket 2.000-25.000 og mest foretrukket 3.000-15.000 som målt ved Dampfaseosmometri (VPO).

Eksempler på spesielt fordelaktige kopolymerer inkluderer kopolymerer av én eller flere estere av en etylenisk umettet karboksylsyre slik som maleinsyreanhydrid eller fumarsyre og en annen etylenisk umettet monomer slik som et  $\alpha$ -olefin eller en umettet ester, f.eks. vinylacetat. Det er foretrukket, men ikke vesentlig, at ekvimolare mengder av komonomerene benyttes skjønt molare mengdeforhold i området 2 til 1 og 1 til 2 er egnet. Eksempler på olefiner som kan kopolymeriseres med f.eks. maleinsyreanhydrid inkluderer 1-octen, 1-decen, 1-dodecen og 1-tetradecen.

Kopolymeren kan forestres ved hjelp av en hvilken som helst egnet teknikk og selv om det er foretrukket så er det ikke vesentlig at maleinsyreanhydridet eller fumarsyren er minst 50% forestret. Eksempler på alkoholer som kan benyttes inkluderer oktan-1-ol, nonan-1-ol, decan-1-ol, undecan-1-ol, dodecan-1-ol og tetradecan-1-ol. Alkoholene kan også inkludere opptil en metylforgrening pr. kjede, f.eks. 1-metyldecan-1-ol, 2-metyldecan-1-ol. Alkoholene kan være en blanding av normale og enkelt metylförgrenede alkoholer. Alkoholene inneholder fortrinnsvis kun normale alkoholer. Det er foretrukket å benytte rene alkoholer isteden for de kommersielt tilgjengelige alkoholblandinger.

35

Spesielt foretrukne kampolymerer er kopolymerer av alkylfumarater og vinylacetat fremstilt f.eks. ved oppløsningskopolymerisasjon av en ekvimolar blanding av fumarsyre og vinylacetat og omsetning av den resulterende kopolymeren med alkoholen eller blandingen av alkoholer, som fortrinnsvis er rettkjedede alkoholer. De spesielt foretrukne fumarat-kampolymerene kan f.eks. ha en antallsmidlere molekylvekt i området 1.000-100.000, fortrinnsvis 1.000-30.000, mer foretrukket 2.000-20.000, målt ved dampfaseosmometri (VPO).

Andre eksempler på spesielt fordelaktige kampolymerer er kopolymerene av  $\alpha$ -olefiner, forestrede kopolymerer av styren og maleinsyreanhydrid, og forestrede kopolymerer av styren og fumarsyre. Ytterligere eksempler inkluderer kopolymerer av estere av andre etylenisk umettede karboksylsyrer slik som akrylsyre, metakrylsyre, itakonsyre og krotonsyre. Kopolymerer av disse estrene med vinylestere av mettede karboksylsyrer, spesielt vinylacetat og vinylpropionat, er spesielt egnet.

Kampolymerene fremstilles generelt ved polymerisasjon av monomerene i en oppløsning av et hydrokarbonoppløsningsmiddel slik som heptan, benzen, cykloheksan eller flytende parafin, ved en temperatur generelt i området 20-150°C, og vanligvis i nærvær av et peroksyd eller katalysator av azotypen slik som benzoylperoksyd eller azodiisobutyronitril som promotor, under et teppe av en inert gass slik som nitrogen eller karbondioksyd for å ekskludere oksygen. Polymeren kan fremstilles under trykk i en autoklav, eller ved tilbakesløpskoking eller andre polymerisasjonsmetoder som er kjent for fagfolk på området.

To eller flere kampolymerer ifølge foreliggende oppfinnelse kan benyttes, i kombinasjon, med fordelaktig resultat.

#### Additivet [i alle aspekter av oppfinnelsen]

Additivet omfatter den ovenfor beskrevne kampolymeren eller en blanding av slike kampolymerer, eventuelt i form av et konsentrat. I et slikt konsentrat kan kopolymeren (e) være oppløst i et oppløsningsmiddel ved en konsentrasjon innenfor vide grenser ifølge behovene og begrensningene ved den spesielle anvendelsen, f.eks. fra 1:90, slik som 10:80, prosent (vekt:vekt). Eksempler på egnede oppløsningsmidler er hydrokarboner eller oksygenholdige hydrokarboner slik som kerosin, aromatiske naftaer og mineralsmøreoljer.

Konsentrasjonen av additivet i oljen kan f.eks. være i området 1-5.000 ppm additiv (aktiv bestanddel) beregnet på vekt, pr. vektdel olje, f.eks. 10-5.000 ppm slik som 10-2.000 ppm (aktiv bestanddel) beregnet på vekt, pr. vektdel olje, fortrinnsvis 25-500 ppm, mer foretrukket 100-200 ppm.

5

Additivet eller additivene bør være oppløselige i oljen i en utstrekning på minst 1.000 ppm, beregnet på vekt, av olje ved omgivelsestemperatur. I det minste noe av additivet kan imidlertid komme ut av oppløsningen nær oljens sløringspunkt for å modifisere vokskrystallene som dannes.

10

Nevnte ene eller flere kampolymerer ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan også anvendes i kombinasjon med koadditiver, spesielt konvensjonelle lavtemperatur-flytforbedrende midler, med fordelaktig effekt. Additivet ifølge alle aspekter ved oppfinnelsen omfatter derfor fortrinnsvis et eller flere ytterligere lavtemperatur-

15

flytforbedrende midler som beskrevet i det følgende.

#### **Ytterligere lavtemperatur-flytforbedrende midler:**

Slike koadditiver kan velges fra følgende:

20

- (i) en lineær forbindelse,
- (ii) en etylen/umettet ester-kopolymer,
- (iii) en polar, organisk, nitrogenholdig vokskrystallvekstinhibitor,
- (iv) en hydrokarbonpolymer,
- (v) en svovelkarboksyforbindelse, og
- 25 (vi) en hydrokarbylert aromatisk forbindelse.

Disse ytterligere lavtemperatur-flytforbedrende midlene vil nå bli omtalt mer detaljert.

#### **(i) Lineære forbindelser**

30

Slike forbindelser omfatter en forbindelse i hvilken minst en vesentlig lineær alkylgruppe som har 10-30 karbonatomer er forbundet med en ikke-polymer organisk rest slik at det tilveiebringes minst en lineær kjede av atomer som inkluderer karbonatomene i nevnte alkylgrupper og et eller flere ikke-terminale oksygenatomer.

35

Med "vesentlig lineær" menes at alkylgruppen fortrinnsvis er rettkjedet, men at vesentlig rettkjedede alkylgrupper som har en liten grad av forgrening slik som i form av en enkelt metylgruppe, kan benyttes.

Forbindelsen har fortrinnsvis minst to av nevnte alkylgrupper når den lineære kjeden kan innbefatte karbonatomene i mer enn en av nevnte alkylgrupper. Når forbindelsen har minst tre av nevnte alkylgrupper kan det være flere enn en slike lineære kjeder, 5 hvilke kjeder kan overlape. Den lineære kjeden eller kjedene kan tilveiebringe endel av en bindingsgruppe mellom hvilke som helst to slike alkylgrupper i forbindelsen.

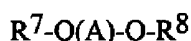
Oksygenatomet eller -atomene er fortrinnsvis innskutt direkte mellom karbonatomer i kjeden og kan f.eks. være tilveiebrakt i form av en mono- eller polyoksyalkylengruppe, 10 hvor oksyalkylengruppen fortrinnsvis har 2-4 karbonatomer, idet eksempler er oksyetylen og oksypropylen.

Som angitt innbefatter kjeden eller kjedene karbon- og oksygenatomer. De kan også innbefatte andre heteroatomer slik som nitrogenatomer.

15 Forbindelsen kan være en ester hvor alkylgruppen er forbundet til resten av forbindelsen som -O-CO n-alkyl- eller -CO-O n-alkylgrupper, idet alkylgruppene i først nevnte er avledet fra en syre og resten av forbindelsen er avledet fra en flerverdi alkohol og i sist nevnte er alkylgruppen avledet fra en alkohol og resten av forbindelsen er avledet fra en 20 polykarboksylsyre. Forbindelsen kan også være en ester når alkylgruppene er forbundet til resten av forbindelsen som -O-n-alkylgrupper. Forbindelsen kan være både en ester og en eter eller kan inneholde forskjellige estergrupper.

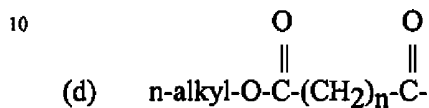
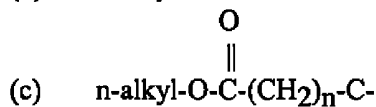
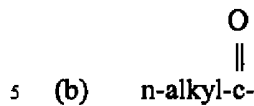
Eksempler er polyoksyalkylenestere, -eteret, -ester/etere og blandinger derav, spesielt de 25 som inneholder minst en, fortrinnsvis to C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> lineære mettede alkylgrupper og en polyoksyalkylenglykolgruppe av molekylvekt opptil 5.000, fortrinnsvis 200-5.000, idet alkylgruppen i nevnte polyoksyalkylenglykol inneholder 1-4 karbonatomer. Disse materialene er gjenstand for EP-publikasjon 0.061.895.A2. Andre slike additiver er beskrevet i US-patent 4.491.455.

30 De foretrukne esterene, eterne eller ester/etere som kan benyttes kan strukturelt illustreres ved formelen:



35 hvor R<sup>7</sup> og R<sup>8</sup> er like eller forskjellige og kan være

(a) n-alkyl



15 hvor n f.eks. er 1-30, alkylgruppen er lineær og mettet og inneholder 10-30 karbonatomer, og A representerer polyalkylensegmentet i glykolet i hvilken alkylengruppen har 1-4 karbonatomer, slik som en polyoksymetylen-, polyoksyetylen- eller polyoksytrimetylen-gruppetdel som er vesentlig lineær; en viss grad av forgrening med lavere alkylsidekjeder (slik som i polyoksypropylenglykol) kan være tilstede, men det er foretrukket at glykolen er vesentlig lineær. A kan også inneholde nitrogen.

20

Eksempler på egnede glykoler er vesentlig lineære polyetylenglykoler (PEG) og polypropylenglykoler (PPG) som har en molekylvekt fra ca. 100 til 5.000, fortrinnsvis fra ca. 200 til 2.000. Estere er foretrukket og fettsyrer inneholdende 10-30 karbonatomer er nyttige for reaksjon med glykolene for dannelse av esteradditivene, idet det er foretrukket å benytte en C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub> fettsyre, spesielt beheninsyre. Esterne kan også fremstilles ved forestring av polyoksyetylerete fettsyrer eller polyoksyetylerete alkoholer.

25

Polyoksyalkylen diestere, -dieter, -eter/estere og blandinger derav er egnede som additiver, idet diestere er foretrukket for bruk i snevertkokende destillater når mindre mengder monoetere og monoestere (som ofte dannes i produksjonsprosessen) også kan være tilstede. Det er viktig for additivyteevnen at en større mengde av dialkylforbindelsene er tilstede. Spesielt foretrekkes stearin- eller beheninestere av polyetylen-glykol, polypropylenglykol eller polyetylen/polypropylenglykol-blandinger.

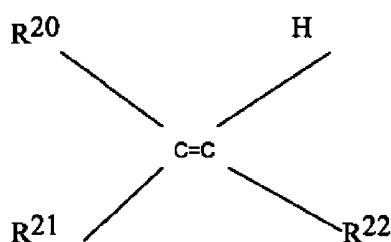
30

Andre eksempler på polyoksyalkylenforbindelser er de som er beskrevet i JP-patenter 2-51477 og 3-34790 (begge Sanyo), og de forestrede alkoksylerete aminene som er beskrevet i EP-A-117.108 og EP-A-326.356 (begge Nippon Oil and Fats).

35

**(ii) Etylen/umettede ester-kopolymerer**

Etylenkopolymer-flytforbedrende midler har en polymetylen hovedkjede som er delt i segmenter ved oksyhydrokarbonsidekjeder, dvs. etylen/umettet ester-kopolymer-flytforbedrende midler. De umettede monomerene som er kopolymeriserbare med etylen til dannelsen av kopolymerene inkluderer umettede mono- og diestere av den generelle formel:



10

hvor  $\text{R}^{20}$  representerer hydrogen eller en metylgruppe;

$\text{R}^{21}$  representerer en  $-\text{OOCR}^{23}$  eller  $-\text{COOR}^{23}$  gruppe hvor  $\text{R}^{23}$  representerer hydrogen eller en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  rett eller forgrenet alkylgruppe, forutsatt at  $\text{R}^{23}$  ikke representerer hydrogen når  $\text{R}^{21}$  representerer  $-\text{COOR}^{23}$ , og  $\text{R}^{22}$  er hydrogen eller  $-\text{COOR}^{23}$ .

Når  $\text{R}^{20}$  og  $\text{R}^{22}$  er hydrogen og  $\text{R}^{21}$  er  $-\text{OOCR}^{23}$ , så innbefatter monomeren vinylalkoholestere av  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , fortrinnsvis  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ , monokarboksylysyrrer, og mest foretrukket  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  monokarboksylysyrrer. Eksempler på vinylestere, som kan kopolymeriseres med etylen, inkluderer vinylacetat, vinylpropionat og vinylbuterat eller isobyterat, idet vinylacetat og vinylpropionat er foretrukket. Kopolymerene inneholder fortrinnsvis 5-40 vekt-% av vinylestere, mer foretrukket 10-35 vekt-% vinylester. De kan også være i form av blandinger av to kopolymerer slik som de som er beskrevet i US-patent 3.961.916. Den antallsmidlere molekylvekten til kopolymeren målt ved dampfaseoseometri er fortrinnsvis 1.000-10.000, mer foretrukket 1.000-5.000. Kopolymerene kan om ønsket være avledet fra ytterligere komonomerer, f.eks. kan de være terpolymerer eller tetrapolymerer eller høyere polymerer, f.eks. når den ytterligere komonomeren er isobutylene eller diisobutylene.

30

Slike kopolymerer kan også fremstilles ved transforestring, eller ved hydrolyse og reforestring, av en etylen/umettet ester-kopolymer til oppnåelse av en forskjellige etylen/umettet ester-kopolymer. F.eks. kan etylen-vinylheksanoat- og etylen-vinyl-

oktanoat-kopolymerer fremstilles på denne måten, f.eks. fra en etylen-vinylacetat-kopolymer.

(iii) **Polare organiske, nitrogenholdige forbindelser**

5 Den oljeoppløselige, polare nitrogenforbindelsen er enten ionisk eller ikke-ionisk og er i stand til å virke som en vokskrystallvekstinhibitor i brennstoffer. Den omfatter f.eks. en eller flere av forbindelsene (a) til (c) som følger:

10 (a) Etaminsalt og/eller amid dannet ved omsetning av minst en molarandel av et hydrokarbylsubstituert amin med en molarandel av en hydrokarbolsyre som har 1-4 karboksylsyrer eller dens anhydrid.

15 Det kan benyttes ester/amider som inneholder 30-300, fortrinnsvis 50-150 karbonatomer totalt. Disse nitrogenforbindelsene er beskrevet i US-patent 4.211.534. Egnede aminer er vanligvis langkjedede C<sub>12</sub>C<sub>40</sub> primære, sekundære, tertiære eller kvaternære aminer eller blandinger derav, men aminer med kortere kjede kan benyttes forutsatt at den resulterende nitrogenforbindelsen er oljeoppløselig og derfor normalt inneholder fra ca. 30 til 300 karbonatomer totalt. Nitrogenforbindelsen inneholder fortrinnsvis minst et rettkjedet C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>,  
20 fortrinnsvis C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>, alkylsegment.

Egnede aminer inkluderer primære, sekundære, tertiære eller kvaternære aminer, men de er fortrinnsvis sekundære. Tertiære og kvaternære aminer kan bare danne  
25aminsalter. Eksempler på aminer inkluderer tetradecylamin, kokosamin, og hydrogenert talgamin. Eksempler på sekundære aminer inkluderer dioktadecylamin og metylbehenylamin. Aminblandinger er også egnet slik som de avledet fra naturlige materialer. Et foretrukket amin er et sekundært hydrogenert talgamin av formelen HNR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> hvor R<sup>9</sup> og R<sup>10</sup> er alkylgrupper avledet fra hydrogenert talgfett bestående av ca. 4% C<sub>14</sub>, 31% C<sub>16</sub>, 59% C<sub>18</sub>.

30 Eksempler på egnede karboksylsyrer og deres anhydrider for fremstilling av nitrogenforbindelsene inkluderer cykloheksan-1,2-dikarboksylsyre, cykloheksan-1,2-dikarboksylsyre, cyklopentan-1,2-dikarboksylsyre og naftalendikarboksylsyre, samt 1,4-dikarboksylsyrer inkludert dialkylspirobislakton. Generelt har disse syrene fra ca. 5-13 karbonatomer i den cycliske gruppedelen. Foretrukne  
35syrer som er nyttige i foreliggende oppfinnelse er benzendikarboksylsyrer slik som ftalsyre, isoftalsyre og tereftalsyre. Ftal-syre eller dens anhydrid er spesielt

foretrukket. Den spesielt foretrukne forbindelsen er amid-aminsaltet dannet ved omsetning av 1 molarandel av ftalsyre anhydrid med 2 molarandeler dihydrogenert talgamin. En annen foretrukket forbindelse er diamide dannet ved dehydratisering av dette amid-aminsaltet.

5

Andre eksempler er langkjedede alkyl- eller alkylensubstituerte dikarboksylysyrederivater slik som aminsalter av monoamider av substituerte ravsyrer, hvorav eksempler er kjent innen teknikken og beskrevet f.eks. i US-A-4.147.520. Egnede aminer kan være de som er beskrevet ovenfor.

10

Andre eksempler er kondensater slik som beskrevet i EP-A-327.423.

- (b) En kjemisk forbindelse omfattende eller innbefattende et cyklisk ringsystem, hvor forbindelsen bærer minst to substituenten av nedenstående generelle formel (I) på ringsystemet

15



hvor A er en alifatisk hydrokarbylgruppe som eventuelt er avbrutt av et eller flere heteroatomer og som er rett eller forgrenet, og R<sup>13</sup> og R<sup>14</sup> er like eller forskjellige og hver er uavhengig en hydrokarbylgruppe inneholdende 9-40 karbonatomer eventuelt avbrutt av et eller flere heteroatomer, idet substituentene er like eller forskjellige og forbindelsen eventuelt er i form av et salt derav.

20

25

A har fortrinnsvis 1-20 karbonatomer og er fortrinnsvis en metylen- eller polymetylen- eller metylengruppe.

Eksempel på substituerte hydrokarbylgrupper inkluderer 2-hydroksyetyl, 3-hydroksypropyl, 4-hydroksybutyl, 2-ketopropyl, etoksyetyl og propoksypropyl. Gruppene kan også eller alternativt inneholde atomer andre enn karbon i en kjede eller ring som ellers består av karbonatomer. Egnede heteroatomer inkluderer f.eks. nitrogen, svovel og fortrinnsvis oksygen.

30

35

Det cycliske ringsystemet inkluderer homocykliske, heterocykliske eller kondenserte polycykliske ringsystemer, eller et system hvor to eller flere slike cycliske ringsystemer er sammenføyet med hverandre og hvor de cycliske ringsystemene kan være like eller forskjellige. Det kan være to eller flere slike

cykliske ringsystemer, substituentene av den generelle formel (I) kan være på samme eller forskjellige ringsystemer, fortrinnsvis på de samme ringsystemene. Det cycliske ringsystemet eller hvert slikt ringsystem er fortrinnsvis aromatisk, mer foretrukket en benzenring. Mest foretrukket er det cycliske ringsystemet en enkelt benzenring når det er foretrukket at substituentene er i orto- eller- meta-  
5 stillingene, hvilken benzenring eventuelt kan være ytterligere substituert.

Ringatomene i det cycliske ringsystemet eller -systemene er fortrinnsvis karbonatomer, men kan f.eks. innbefatte ett eller flere N-,S- eller O-ringatomer, i  
10 hvilket tilfelle eller tilfeller forbindelsen er en heterocyklisk forbindelse.

Eksempler på slike polycykliske ringsystemer innbefatter:

- (i) kondenserte benzenstrukturer slik som naftalen, atrasen, fenantren og pyren;  
15
- (ii) kondenserte ringstrukturer hvor ingen av, eller ikke alle ringene, er benzen slik som azulen, inden, hydroinden, fluoren og difenylenoksyd;
- (iii) ringer sammenføyde ende mot ende slik som difenyl;  
20
- (iv) heterocykliske forbindelser slik som kinolin, indol, 2:3 dihydroindol, benzofuran, komarin, isokomarin, benzotiofen, karbazol og tiodifenyloamin;  
25
- (v) ikke-aromatiske eller delvis mettede ringsystemer slik som dekalin (dvs. dekahydronaftalen),  $\alpha$ -pinen, kardinene og bornylen; og
- (vi) tredimensjonale strukturer slik som norbornen, bicykloheptan (dvs. norbornan), bicyklooktan og bicyklookten.  
30

Hver hydrokarbylgruppe som utgjør  $R^{13}$  og  $R^{14}$  i oppfinnelsen (formel I) kan f.eks. være en alkyl- eller alkylengruppe eller en mono- eller polyalkoksyalkylgruppe. Hver hydrokarbylgruppe er fortrinnsvis en rettkjedet alkylgruppe. Antall karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe er fortrinnsvis 16-40, mer foretrukket 16-24.  
35

Det er også foretrukket at det cycliske systemet er substituert med bare to substituentter av den generelle formel (I) og at A er en metylengruppe.

Eksempler på salter av de kjemiske forbindelsene er acetatet og hydrokloridet. Forbindelsene kan hensiktsmessig fremstilles med reduksjon av det tilsvarende amid som kan være fremstilt ved omsetning av et sekundært amin med det  
5 passende syrekloridet; og

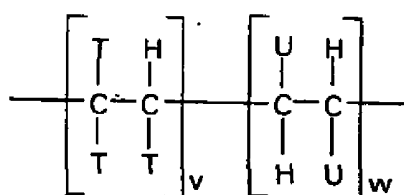
- (c) Et kondensat av langkjedet primært eller sekundært amin med en karboksylsyreholdig polymer.

10 Spesifikke eksempler inkluderer polymerer slik som beskrevet i GB-A-2.121.807, FR-A-2.592.387 og DE-A-3.941.561; og også estere av telemersyre og alkanoloaminer slik som beskrevet i US-A-4.639.256; et langkjedet epoksyd/amin-reaksjonsprodukt som eventuelt kan være ytterligere omsatt med en polykarboksylsyre; og reaksjonsproduktet av et amin inneholdende en forgrenet  
15 karboksylsyreester, et epoksyd og en monokarboksylsyrepolyester slik som beskrevet i US-A-4.631.071.

(iv) **Hydrokarbonpolymerer**

Eksempler er de som representeres av følgende generelle formel:

20



25

hvor T = H eller R<sup>15</sup>  
U = H, T eller aryl  
30 R<sup>15</sup> = C<sub>1</sub> til C<sub>30</sub> hydrokarbyl

og v og w representerer molforhold, hvor v er i området fra 1,0 til 0,0, w er i området fra 0,0 til 1,0.

35 Disse polymerene kan fremstilles direkte fra etylenisk umettete monomerer eller indirekte ved hydrogenering av polymeren fremstilt fra monomerer slik som isopren og butadien.

Foretrukne hydrokarbonpolymerer er kopolymerer av etylen og minst et  $\alpha$ -olefin, som har en antallsmidlere molekylvekt på minst 30.000.  $\alpha$ -olefinet har fortrinnsvis høyst 20 karbonatomer. Eksempler på slike olefiner er propylen, 1-buten, isobuten, n-okten-1, isookten-1, n-decen-1 og n-dodecen-1. Kopolymeren kan også omfatte små mengder, f.eks. opptil 10 vekt-%, av andre kopolymeriserbare monomerer, f.eks. olefiner av andre enn  $\alpha$ -olefiner, og ikke-konjugerte diener. Den foretrukne kopolymeren er en etylen-propylen-kopolymer. Innenfor foreliggende oppfinnelsesramme er to eller flere forskjellige etylen- $\alpha$ -olefin-kopolymerer av denne typen.

Den antallsmidlere molekylvekten til etylen- $\alpha$ -olefin-kopolymeren er, som angitt ovenfor, minst 30.000, målt ved gelpermeasjonskromatografi (GPC) i forhold til polystyren-standarder, fordelaktig minst 60.000 og fortrinnsvis minst 80.000. Funksjonelt er det ingen øvre grense, men vanskeligheter med blanding resulterer fra forøket viskositet ved molekulvekter over ca. 150.000 og foretrukne molekylvektområder er fra 60.000 og 80.000 til 120.000.

Kopolymeren har fordelaktig et molart etyleninnhold mellom 50 og 85%. Mer fordelaktig er etyleninnholdet innenfor området fra 57 til 80%, og det er fortrinnsvis i området fra 58 til 73%, mer foretrukket fra 62 til 71%, og mest foretrukket fra 65 til 70%.

Foretrukne etylen- $\alpha$ -olefin-kopolymerer er etylen-propylen-kopolymerer med et molart etyleninnhold fra 62 til 71% og en antallsmidlere molekylvekt i området fra 60.000 til 120.000, spesielt foretrukne kopolymerer er etylen-propylen-kopolymerer med et etyleninnhold fra 62 til 71% og en molekylvekt fra 80.000 til 100.000.

Kopolymeren kan fremstilles ved hvilke som helst av de metoder som er kjent innen teknikken, f.eks. ved bruk av en katalysator Ziegler-typen. Polymerene er fordelaktig vesentlig amorfe, fordi sterkt krystallinsk polymerer er relativt uoppløselige i brennolje ved lave temperaturer.

Additivsammensetningen kan også omfatte en ytterligere etylen- $\alpha$ -olefin-kopolymer, fordelaktig med en antallsmidlere molekylvekt på høyst 7.500, fordelaktig fra 1.000 til 6.000, og fortrinnsvis fra 2.000 til 5.000, målt ved dampfaseosmometri. Passende  $\alpha$ -olefiner er som gitt ovenfor, eller styren, idet propylen også her er foretrukket. Etylen-

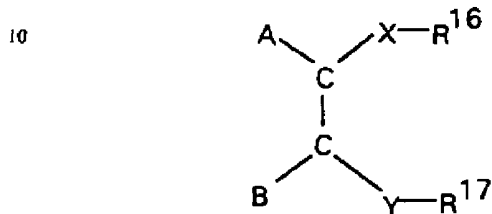
innholdet er fordelaktig fra 60 til 77 molar-% skjønt for etylen-propylen-kopolymerer kan opptil 86 molar-% beregnet på vekt av etylen med fordel benyttes.

Eksempler på hydrokarbonpolymerer er beskrevet i WO-A-9.111.488

5

(v) **Svovelkarboksyforbindelser**

Eksempler er de som er beskrevet i EP-A-0.261.957, som beskriver anvendelsen av forbindelser av den generelle formel:



15

hvor  $-Y-R^{17}$  er  $\text{SO}_3(-)(+)\text{NR}^{\frac{18}{3}}\text{R}^{17}$ ,  $-\text{SO}_3(-)(+)\text{HNR}^{\frac{18}{2}}\text{R}^{17}$ ,

$-\text{SO}_3(-)(+)\text{H}_2\text{NR}^{18}\text{R}^{17}$ ,  $-\text{SO}_3(-)(+)\text{H}_3\text{NR}^{17}$ ,  
 $-\text{SO}_2\text{NR}^{18}\text{R}^{17}$ ,  $\text{SO}_3(-)(+)\text{H}_3\text{NR}^{17}$ ;

20

$-\text{X-R}^{16}$  er  $-\text{Y-R}^{17}$  eller  $-\text{CONR}^{18}\text{R}^{16}$ ,  
 $-\text{CO}_2(-)(+)\text{NR}^{\frac{18}{3}}\text{R}^{16}$ ,  $-\text{CO}_2(-)(+)\text{HNR}^{\frac{18}{2}}\text{R}^{16}$ ,

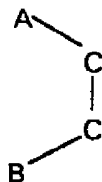
$-\text{R}^{19}\text{-COOR}^{16}$ ,  $\text{NR}^{18}\text{COR}^{16}$ ,  
 25  $-\text{R}^{19}\text{OR}^{16}$ ,  $-\text{R}^{19}\text{OCOR}^{16}$ ,  $-\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  
 $-\text{N}(\text{COR}^{18})\text{R}^{16}$  eller  $\text{Z}(-)(+)\text{NR}^{\frac{18}{3}}\text{R}^{16}$ ,

$-\text{Z}(-)$  er  $\text{SO}_3(-)$  eller  $-\text{CO}_2(-)$ ;

30  $\text{R}^{16}$  og  $\text{R}^{17}$  er alkyl, alkoksyalkyl eller polyalkoksyalkyl inneholdende minst 10 karbonatomer i hovedkjeden;

$\text{R}^{18}$  er hydrokarbyl og hver  $\text{R}^{18}$  kan være lik eller forskjellig og  $\text{R}^9$  er fraværende eller er  $\text{C}_1\text{-C}_5$  alkylen og i

35



5 er karbon-karbon (C-C)-bindingen enten a) etylenisk umettet når A og B kan være alkyl-, alkenyl- eller substituerte hydrokarbylgrupper, eller b) en del av en cyklisk struktur som kan være aromatisk, polynukleær aromatisk eller cykloalifatisk, er det foretrukket at X-R<sup>16</sup> og Y-R<sup>17</sup> mellom seg inneholder minst tre alkyl-, alkoksyalkyl- eller polyalkoksyalkylgrupper.

10

#### (vi) Hydrokarbylerte aromater

Disse materialene er kondensater omfattende aromatiske og hydrokarbyldeler. Den aromatiske delen er hensiktsmessig et aromatisk hydrokarbon som kan være usubstituert eller substituert med f.eks. ikke-hydrokarbonsubstituenten. Et slikt aromatisk

15 hydrokarbon inneholder fortrinnsvis et maksimum av disse substituentgruppene og/eller tre kondenserte ringer, og er fortrinnsvis naftalen. Hydrokarbyldelen er en hydrogen- og karbonholdig del forbundet med resten av molekylet gjennom et karbonatom. Den kan være mettet eller umettet, og rett eller forgrenet, og kan inneholde et eller flere heteroatomer forutsatt de ikke vesentlig påvirker delens hydrokarbylnatur. Hydrokarbyldelen

20 er fortrinnsvis en alkylidel, hensiktsmessig med mer enn 8 karbonatomer. Molekylvekten til slike kondensater kan f.eks. være i området 2.000-200.000 slik som 2.000-20.000, fortrinnsvis 2.000-8.000. Eksempler er kjent innen teknikken, hovedsakelig som smørelje-flytepunktssenkende midler og avvoksinghjelpemidler og de kan f.eks. fremstilles ved kondensasjon av en halogenert voks med et aromatisk hydrokarbon. Mer spesielt

25 kan kondensasjonen være en Friedel-Crafts kondensasjon når den halogenerte voksen inneholder 15-60, f.eks. 16-50, karbonatomer, har et smeltepunkt fra ca. 200 til 400°C og har blitt klorert til 5-25 vekt-% klor, f.eks. 10-18 vekt-%. En annen måte å fremstille lignende kondensater på kan være fra olefiner og de aromatiske hydrokarbonene.

30 Multikomponent-additivsystemer kan anvendes og forholdene for additiver som skal benyttes vil avhengige av det brennstoffet som skal behandles.

Generelt er foreliggende additiv også egnet for bruk i hydrokarbonoljer omfattende andre koadditiver som er kjent for å gi nytteegenskaper til slike oljer. Blant slike andre

35 koadditiver er askefrie dispergeringsmidler som er beskrevet i tallrike patenter, slik som EP-A-0.482.253. Ytterligere eksempler inkluderer makrocykliske askefrie dispergeringsmidler, cetantallforbedrere, polymerer av monoolefiner, metallbaserte

forbrenningsforbedrere slik som ferrocen, korrosjonsinhibitorer, antioksydanter, reodoranter, anti-slitasjeadditiver, forskjellige emisjonsreducerende midler, og de som i det følgende er beskrevet i forbindelse med hydrokarbonoljen.

- 5 Tilsetningen av disse andre koadditivene kan være samtidig med den for de i det ovenstående beskrevne additiver; f.eks. kan foreliggende additiv ytterligere omfatte et eller flere av de ønskede andre koadditivene. De andre koadditivene kan alternativt tilsettes uavhengig av foreliggende additiv.

10 Hydrokarbonoljen [i alle oppfinnelsens aspekter]

Hydrokarbonoljen har et sløringspunkt som ikke er høyere enn  $-10^{\circ}\text{C}$ . I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse har oljen et sløringspunkt som ikke er høyere enn  $-12^{\circ}\text{C}$  og i en mer foretrukket utførelse ikke høyere enn  $-14^{\circ}\text{C}$ . Hydrokarbonoljer som har sløringspunkter som ikke er høyere enn  $-20^{\circ}\text{C}$  har vist seg spesielt fordelaktige.

15

I foreliggende sammenheng refererer "sløringspunkt" til den fysikalske egenskapen som bestemmes ifølge I.S.O. 3015 standard test prosedyre.

- 20 Generelt kan de hydrokarbonoljene som er nyttig i foreliggende oppfinnelse være i besittelse av hvilke som helst destillasjonsegenskaper. I praksis har imidlertid oljer som har det nødvendige sløringspunktet typisk relativt lave sluttkokepunkter. Oljer som er spesielt egnet for foreliggende oppfinnelse er derfor de som har et sluttkokepunkt som ikke er høyere enn  $370^{\circ}\text{C}$ , fortrinnsvis ikke høyere enn  $360^{\circ}\text{C}$ , målt ved ASTM D-86.

- 25 Likeledes utviser oljer som har de nødvendige lave sløringspunktene typisk relativt snevert kokeområde. Slike oljer er spesielt egnet for oppfinnelsen og har 20% og 90% destillasjonspunkter som adskiller seg ved mindre enn  $100^{\circ}\text{C}$ , målt ved ASTM D-86.

- 30 Hydrokarbonoljer som har både relativt lave sluttkokepunkter og relativt snevre kokeområder, i tillegg til de nødvendige lave sløringspunktene, er spesielt egnet for foreliggende oppfinnelse.

Hydrokarbonoljen kan være en råolje, dvs. en olje oppnådd direkte fra boring og før raffinering.

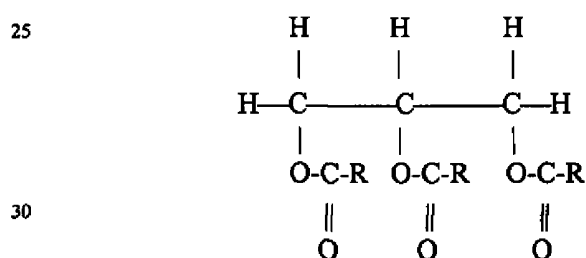
35

Hydrokarbonoljen kan være en smøreolje som kan være en animalsk, vegetabilsk eller mineralolje, slik som petroleumoljefraksjoner varierende fra naftaer eller spindelolje til smøreoljekvaliteter, ricinusolje, fiskeoljer eller oksydert mineralolje.

- 5 Hydrokarbonoljen kan fortrinnsvis være en petroleumbasert brennolje, hensiktsmessig en mellomdestillatbrennolje, dvs. en brennolje oppnådd ved raffinering av råolje som fraksjonen mellom den lettere kerosin og jetdrivstoffraksjonen og den tyngre brennoljefraksjonen. Den petroleumbaserte brennoljen kan omfatte atmosfærisk destillat eller vakuumbdestillat, eller krakket gassolje eller en blanding i et hvilket som helst
- 10 mengdeforhold av direkte destillerte og termisk og/eller katalytisk krakkede destillater. De vanligste petroleumbaserte brennoljene er kerosin, jetmotordrivstoffer, dieseldrivstoff, oppvarmingsoljer og tunge brennoljer.

- Disse brennoljene kan ha en svovelkonsentrasjon på 0,2 vekt-% eller mindre basert på vekten av brennoljen. Svovelkonsentrasjonen er fortrinnsvis 0,05 vekt-% eller mindre, mer foretrukket 0,01 vekt-% eller mindre. I teknikken beskrives metoder for reduisering av svovelkonsentrasjonen i mellomdestillatbrennoljer, og slik metoder inkluderer oppløsningsmiddelekstraksjon, svovelsyrebehandling og hydroavsvovling.

- 20 Hydrokarbonoljen kan være en olje avledet fra animalsk eller vegetabilsk materiale. Generelt inneholder slik oljer glycerider av en rekke syrer, hvor antallet og typen varierer med kilden for oljen. Vegetabilske oljer er hovedsakelig triglycerider av monokarboksylysyre, f.eks. syrer inneholdende 10-25 karbonatomer og av formelen:



- hvor R er et alifatisk radiakal med 10-25 karbonatomer som kan være mettet eller
- 35 umettet. Eksempler på slike oljer er rapsfrøolje, korianderolje, soyabønneolje, bomullsfrøolje, solsikkeolje, ricinusolje, olivenolje, peanøttolje, maisolje, mandelolje, palmekjerneolje, kokosnøttolje og sennepsfrøolje. Rapsfrøolje, som er en blanding av fettsyrer delvis forestret med glycerol, er foretrukket siden den er tilgjengelig i store mengder og lett kan oppnås ved pressing fra rapsfrø.

Eksempler på derivater av fettsyrene av vegetabiliske eller animalske oljer er alkylestere, slik som metylestere. Slike estere kan fremstilles ved transforestring.

- 5 Som lavere alkylestere av fettsyrer kan følgende overveies, f.eks. som kommersielle blandinger: etyl-, propyl-, butyl- og spesielt metylestere av fettsyrer med 12-22 karbonatomer, f.eks. laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, palmetoleinsyre, stearinsyre, oleinsyre, eladinsyre, petroselininsyre, risinoleinsyre, elaeostearinsyre, linolensyre, eikosansyre, gadoleinsyre, dokosansyre eller erucinsyre, som har et ioddeltall fra 50 til 150, spesielt fra 90 til 125. Blandinger med spesielle fordelaktige egenskaper er de som inneholder hovedsakelig, dvs. minst 50 vekt-% metylestere av fettsyrer med 16-22 karbonatomer og 1, 2 eller 3 dobbeltbindinger. De foretrukne lavere alkylestere av fettsyrer er metylestere av oleinsyre, linolsyre, linolensyre og erucinsyre.
- 15 Kommersielle blandinger av den angitte typen oppnås f.eks. ved spalting og forestring av naturlige fetter og oljer ved deres transforestring med lavere alifatiske alkoholer. For fremstilling av lavere alkylestere av fettsyrer er det fordelaktig å starte fra fetter og oljer med høyt ioddeltall, slik som f.eks. solsikkeolje, rapsfrøolje, koreanderolje, ricinusolje, soyabønneolje, bomullsfrøolje, peanøttolje eller storfetalg. Lavere alkylestere av
- 20 fettsyrer basert på en ny type rapsfrøolje, viss fettsyrekomponent er avledet til mer enn 80 vekt-% fra umettede fettsyrer med 18 karbonatomer, er foretrukket.

De hittil beskrevne hydrokarbonoljene kan inneholde visse additiver avhengig av oljens tilsiktede bruk. F.eks. når hydrokarbonoljen er en smøreolje så kan den inneholde

25 viskositetsindeksforbedrende midler slik som etylen-propylen-kopolymerer, ravsyrebaserte dispergeringsmidler, metallholdige dispergeringsmiddeladditiver og sinkdialkylditiofosfat-antislitasjeadditiver.

Når hydrokarbonoljen er en brennolje kan den inneholde andre additiver slik som

30 stabilisatorer, dispergeringsmidler, antioksydanter, korrosjonsinhibitorer, cetantallforbedrere og/eller demulgeringsmidler.

Det mekaniske systemet eller anordningen [ifølge oppfinnelsen tredje aspekt]

Egnet som mekanisk system eller anordning er de mekaniske systemer eller anordninger

35 som for normal drift er avhengig av hydrokarbonoljens flytbarhet, spesielt under perioder hvor oljetemperaturen er under oljesløringpunktet. Typisk for slike mekaniske systemer er hydrokarbonoljelagrings- og -fordelingssystemer, som ofte er komplekse

arrangementer med beholdere i væskekommunikasjon og avhengig av oljeflytbarhet for effektiv oljetransport rundt i systemet, vanligvis ved hjelp av pumper. Slike systemer finnes typisk i raffinerier, oljedistribusjonsterminaler og nettverk, og i mindre målestokk i anordninger som benytter slike oljer, f.eks. brennoljeinstallasjoner og brennolje-  
5 systemer i kjøretøy. Disse mekaniske systemene inneholder typisk anordninger slik som filtre og sikter som ved siling skiller uopløselige stoffer fra oljen og som derfor i seg selv, for normal operasjon, er avhengig av kontinuerlig gjennomstrømning av olje.

En nedgang i flytbarhet leder til et tilsvarende fall i oljepassasje gjennom slike systemer  
10 og anordninger, hvilket reduserer deres drifteffektivitet.

Ved bruk av foreliggende oljesammensetninger i slike mekaniske systemer og anordninger kan normal drift fortsette ved lavere temperaturer pga. forbedret oljeflytbarhet, og spesielt ved lavere temperaturer under oljesammensetningens  
15 sløringspunkt.

Slike oljesammensetninger kan imidlertid også benyttes ved høyere temperaturer uten skade og gir sikkerhet for at normal drift av det mekaniske systemet eller anordningen vil opprettholdes ved lavere temperaturer dersom oljesammensetningstemperaturen  
20 skulle falle under sløringspunktet.

Oppfinnelsen vil nå bli illustrert gjennom eksempler, som følger.

#### **Eksempler på kampolymerer**

25 Kampolymerer inneholdende enheter av formel (I) som beskrevet ovenfor, ble fremstilt fra monomerene i tabell 1 ved bruk av standard polymerisasjonsteknikker som også er beskrevet i det ovenstående.

Sammenligningspolymerer, som er analoge med de ovenfor angitte polymereksemplene,  
30 men er i besittelse av større hydrokarbylsubstituent, ble likeledes fremstilt og er også vist i tabell 1.

TABELL 1: Kampolymerer

Kampolymerer	Første monomer		Andre monomer	Molarforhold for 1:2 monomer i polymer	Gj.snittlig-karbontall for R <sup>11</sup> substituent målt over alle enheter i polymeren	Gj.snittlig-karbontall for R <sup>12</sup> substituent målt over alle enheter i polymeren
	Kjemisk klasse	Karbontall for n-alkyl (dvs. R <sup>11</sup> ) substituent				
Polymer A	di-n-alkyl fumarat ester	8 og 10 i et 1:1 forhold	Vinylacetat	1:1	9	1
Polymer B	"	kun 10	"	"	10	1
Polymer C	"	10 og 12 i et 1:1 forhold	"	"	11	1
Polymer D	"	10 og 12 i et 1:1 forhold	"	"	11,5	1
Sm.lign. polymer 1	"	kun 12	"	"	12	1
Sm.lign. polymer 2	"	12 og 14 i et 1:1 forhold	"	"	13	1

### Eksempler på hydrokarbonoljer

De petroleumsbaserte mellomdestillatbrennoljene som er karakterisert i tabell 2 ble benyttet for å illustrere oppfinnelsen.

5

**TABELL 2: OLJEEGENSKAPER**

	Oljer ifølge oppfinnelsen				Sammenligningsoljer	
	A	B	C	D	E	F
I.S.O. 3015 sløringspunkt (°C)	-24	-27	-15	-14	-5	-4
E.N. 116 (CFPP (°C))	-24	-27	-30	-29	-16	-16
ASTN D-86 Destillasjon						
IBP	182	190	157	140	162	171
20%	219	222	218	220	240	248
50%	248	240	259	267	283	268
90%	297	280	307	324	331	330
FBP	329	320	357	350	359	356
90%-20%	78	58	89	104	91	82
FBP-90%	32	40	50	26	28	26

### Eksempler på første og andre aspekter ifølge oppfinnelsen

- 10 Oljesammensetninger fremstilt ved konvensjonelle blandingsteknikker og som illustrerer oppfinnelsens første aspekt er definert i tabell 3. Kaldfiltertilstopningspunktet (CFPP) for hver sammensetning ble bestemt ifølge E.N. 116 standard testmetoden, idet CFPP-verdiene også er angitt i tabell 3. CFPP-testen er konstruert for korrelasjon med strømmingen til en mellomdestillatbrennolje gjennom brennstoffsystemene i
- 15 dieselmotorer ved temperaturer under oljesammensetningens sløringspunkt. Brennoljer som har større flytbarhet ved slike temperaturer utviser generelt lavere CFPP-verdier.

I CFPP-testen blir en 40 ml prøve av oljen avkjølt i et bad holdt ved ca. -34°C for oppnåelse av ikke-lineær avkjøling ved ca. 1°C/min.

Den avkjølte oljen blir periodisk testet for dens evne til å strømme gjennom en fin sikt i en bestemt tidsperiode ved anvendelse av en testanordning omfattende en pipette til hvis nedre ende det er festet en omvendt trakt som er plassert under oljens overflate. En 350 mesh sikt som har et areal definert ved en diameter på 12 mm er strukket over traktens 5 munning. Hver periodiske test initieres ved påføring av et vakuum ved pipettens øvre ende, trekking av olje gjennom sikten opp inn i pipetten inntil et merke som viser 20 ml olje er nådd. Etter hver velykkede passasje returneres oljen umiddelbart til CFPP-røret. Testen gjentas med hvert temperaturfall på en grad inntil 20 ml olje ikke greier å passere gjennom sikten i løpet av 60 sekunder, idet temperaturen ved hvilken denne manglende 10 evne inntreffer rapporteres som CFPP-temperaturen.

I tabell 3 er koadditiver I, II og III og IV ytterligere lavtemperatur-flytforbedrende midler som er egnet for bruk med foreliggende kampolymerer.

15 Koadditiv I er en polyoksyalkylenforbindelse av den typen som er beskrevet ovenfor under lineære forbindelser, og er en beheninsyrediester av en polyetylenglykolblanding hvori glykoler av molekylvekter 200, 400 og 600 dominerer. Koadditiv II er lik koadditiv I, og er en blandet stearinsyre-/beheninsyrediester av den samme etylenglykolblandingen.

20

Koadditiv III er en polar, organisk nitrogenholdig forbindelse av den ovenfor beskrevne klassen, og er amidaminsaltet dannet ved omsetning av en molarandel ftalsyreanhydrid med to molarandeler sekundært hydrogenert talgamin, Armeen 2HT.

25 Koadditiv IV er et konvensjonelt lavtemperatur-flytforbedrende middel som antas å være en eller flere etylen-vinylacetat-kopolymerer eller lignende, men av ukjent detaljert sammensetning og ukjent behandlingsgrad ("x" i tabell 3). Koadditiv IV var allerede til stede i brennoljer C og D før testing, idet begge disse brennstoffene har blitt innkjøpt kommersielt.

30

Eksempel nr.	Oljesammensætning													CFPP (°C)		
	Olje			Kampolymer (ppm, a.i.)				Koadditiv (ppm, a.i.)								
	A	B	C	D	I	2	I	II	III	IV						
1.	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-24	
2.	A	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	280	-	-	-	-30,5
3.	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	280	-	-	-	-29,5
4.	A	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	280	-	-	-	-29,5
5.	A	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	280	-	-	-	-32
6.	A	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	280	-	-	-	-23
7.	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-27
8.	B	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-36
9.	B	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-35
10.	B	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-31
11.	B	-	-	-	-	-	25	-	-	25	-	100	-	-	-	-31
12.	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	100	-	-	-	-27
13.	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-30
14.	C	-	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	X	-32,5
15.	C	-	-	-	120	-	-	-	-	-	-	-	-	120	X	-31,5
16.	C	-	-	-	-	-	-	120	-	-	-	-	-	120	X	-29
17.	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	-	-	120	X	-25
18.	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-5
19.	E	-	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	150	-	-19
20.	E	-	-	-	-	-	-	150	-	-	-	-	-	150	-	-23
21.	F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-4
22.	F	-	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	150	-	-17
23.	F	-	-	-	-	-	-	150	-	-	-	-	-	150	-	-22

- betyr "ikke til stede"

Resultatene i tabell 3 viser klart den høyere lavtemperatur flytbarheten til oljesammensetninger ifølge oppfinnelsens første aspekt. Oljesammensetningene i eksempler 2-5 inklusive, 8-10 inklusive, 14 og 15 utviser lavere CFPP-verdier enn både basisbrennstoffene (eksempler 1, 7 og 13, respektivt) eller oljesammensetningene 5 inneholdende sammenlignende kampolymerer (eksempler 6, 11 og 12), 16 og 17, respektivt).

Resultatene i tabell 3 illustrerer også oppfinnelsens andre aspekt. CFPP-verdiene til oljer som har et sløringspunkt som ikke er høyere enn  $-10^{\circ}\text{C}$  (oljer A, B og C) blir 10 effektivt nedsatt ved behandling med de kampolymerer som har hydrokarbylsubstituenten med gjennomsnittlig karbontall under 12, dvs. polymerer A, B, C og D (eksempler 1-5 inklusive, 7-10 inklusive og 13-15 inklusive). I motsetning til dette har behandling av disse oljene med sammenligningspolymerer 1 eller 2 ubetydelig 15 virkning på oljens CFPP-verdi (eksempler 6, 11, 12, 16 og 17).

Likeledes viser det seg at kampolymerer A-D inklusive er mindre effektive som CFPP-nedsettende midler enn sammenligningspolymer 1 i brennstoffer med sløringspunkt høyere enn  $-10^{\circ}\text{C}$ , dvs. brennstoffer E og F (eksempler 18-23 inklusive).

20 Oljesammensetninger ifølge foreliggende oppfinnelse utviser mindre vokskrystaller ved temperaturer under sløringspunkt, i overensstemmelse med deres høyere flytbarhet ved lave temperaturer. Oljesammensetningen definert i tabell 4 ble avkjølt fra omgivelsestemperatur ved  $2^{\circ}\text{C}$  pr. time inntil  $-25^{\circ}\text{C}$  var nådd, hvorved vokskrystallene som hadde dannet seg ble fotografert gjennom et optisk mikroskop.

25

TABELL 4

Eksempel nr.	Oljesammensetning				Koadditiv III (ppm, ai)	Krystall-bilde
	Olje	Kampolymer (ppm, ai)				
		B	D	1		
26	D	180	---	---	180	Fig. 1
27	D	---	180	---	180	Fig. 2
28	D	---	---	180	180	Fig. 3

---betyr "ikke til stede"

Eksempler 26 og 27 (oljesammensetninger omfattende kampolymerer ifølge foreliggende oppfinnelse) utviser klart langt mindre vokskrystaller ved  $-25^{\circ}\text{C}$  enn eksempel 28 (oljesammensetning omfattende en kampolymer som ikke er i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse).

### Eksempel på oppfinnelsens tredje aspekt

CFPP-resultatene i tabell 3 illustrerer den høyere flytbarheten til oljesammensetninger ifølge det første aspektet gjennom et mekanisk system omfattende en fin sikt (CFPP-testapparatet).

CFPP-testen ble konstruert for korrelasjon med begynnelsen av dieselmotorsystemsvikt ved lave temperaturer, hvor denne svikten skyldes brennstoffutarming resulterende fra den reduserte flytbarheten til brennoljen gjennom kjøretøyets brennstoffsystem. De lavere CFPP-verdiene til oljesammensetningene ifølge det første aspektet indikerer således oljeflytbarheter som er tilstrekkelig til å tillate normal drift av slike motorsystemer ved lavere temperaturer, hvilket gir en teknisk fordel i områder med kaldt klima.

Denne fordelene ble bekreftet ved kjøretøyforsøk utført på et kaldkammer-chassisdynamometer ifølge CEC testmetode M-11-T-91. I denne testen blir en personbil med dieselmotor drevet med testbrennolje avkjølt i et kaldklimakammer fra  $5^{\circ}\text{C}$  over brennoljens sløringspunkt til en temperatur på  $-30^{\circ}\text{C}$  over en 12 timers periode, idet sistnevnte temperatur holdes konstant i 4 timer (en "kaldgjennomtrengningsperiode"). Motoren startes deretter fra kald tilstand og kjøretøyet kjøres på et chassisdynamometer ved en konstant hastighet på 110 km/time, fremdeles ved en lufttemperatur på  $-30^{\circ}\text{C}$ . Kjøretøyets kjørbarehetsytteevne bedømmes ifølge en "feil"-skala av en erfaren operatør hvor:

- 0 feil tilsvarer fullstendig feilfri kjøring, og
- 100 feil tilsvarer fullstendig svikt i motorsystemet.

Tester som benyttet en Ford Escort med dieselmotor ble foretatt på oljesammensetningen definert i tabell 5 ved bruk av de ovenfor beskrevne additiver:

**TABELL 5**

Eksempel nr.	Oljesammensetning				Kjørbarhetsfeil ved -30°C
	Olje	Kampolymer B (ppm, ai)	Koadditiv IV (ppm, ai)	Kerosin (vekt-%)	
24	D	180	x	-	0 feil (bestått)
25	D	-	x	20%	48 feil (svikt)

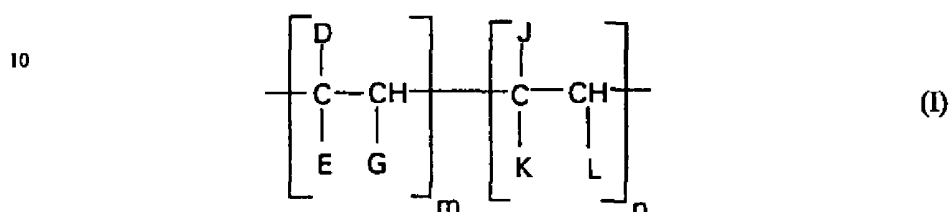
"-" betyr ikke til stede

- 5 Tilsetningen av kerosin til en diesalbrennolje er vanlig praksis i kalde områder, idet kerosin er en lettere petroleumfraksjon og tjener til å forbedre kaldtemperaturflytbarheten til diesalbrennoljen. I denne testen oppveide nyttevirkningen av å bruke additivet ifølge oppfinnelsen langt den som ble oppnådd ved signifikant kerosintilsetning (20 vekt-%, beregnet på vekt av diesalbrennolje).

P a t e n t k r a v

1.

Oljesammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den  
 5 innbefatter en større andel hydrokarbonolje som har et sløringspunkt ikke høyere enn  
 -10°C og en mindre andel av et additiv innbefattende en kampolymer inneholdende  
 enheter av den generelle formel (I)



15

hvor D representerer COOR<sup>11</sup>, OCOR<sup>11</sup> eller OR<sup>11</sup> grupper,  
 E representerer H, CH<sub>3</sub>, D eller R<sup>12</sup> grupper,  
 G representerer H eller D gruppe,  
 20 J representerer H, R<sup>12</sup> eller en aryl- eller heterocyklisk gruppe,  
 K representerer H, COOR<sup>12</sup>, OCOR<sup>12</sup>, OR<sup>12</sup> eller COOH grupper,  
 L representerer H, R<sup>12</sup>, COOR<sup>12</sup>, OCOR<sup>12</sup> eller arylgrupper, og

hvor R<sup>12</sup> representerer en hydrokarbylsubstituent inneholdende 1-6 karbonatomer og  
 25 hvor R<sup>11</sup> representerer en hydrokarbylsubstituent som er forskjellig fra R<sup>12</sup> og med  
 gjennomsnittlig karbontall under 12 og hvor m og n representerer molforhold, idet deres  
 sum er 1 og m er endelig og er opptil og innbefattende 1 og n er fra 0 til mindre enn 1,  
 forutsatt at E, G, J, K og L ikke hver representerer H når D representerer COOR<sup>11</sup> eller  
 OCOR<sup>11</sup>.

30

2.

Oljesammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t  
 de individuelle enhetene i polymeren har R<sup>11</sup> substituenten inneholdende vesentlig  
 samme antall karbonatomer.

35

3.

Oljesammensetning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det gjennomsnittlige karbontallet for R<sup>11</sup> er minst 8.

5

4.

Oljesammensetning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at R<sup>11</sup> og R<sup>12</sup> er alkylgrupper, og fortrinnsvis n-alkylgrupper.

10

5.

Oljesammensetning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at hydrokarbonoljen er en mineralbrennolje eller en brennolje avledet fra animalsk eller vegetabilsk materiale, eller en blanding derav.

15

6.

Oljesammensetning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at hydrokarbonoljen har et sluttkokepunkt som ikke er høyere enn 360°C og at 20% og 90% destillasjonspunktene til hydrokarbonoljen adskiller seg med mindre enn 100°C.

20

7.

Anvendelse av additivet definert i hvilket som helst av kravene 1-4 for tilsetning til en hydrokarbonolje som har et sløringspunkt som ikke er høyere enn -10°C, for forbedring av dens lavtemperatur-flyteegenskaper.

25

8.

Anvendelse av oljesammensetningen ifølge hvilket som helst av kravene 1-6 i et mekanisk system eller anordning som for normal funksjonering er avhengig av flytbarheten til hydrokarbonolje, for forbedring av hydrokarbonoljens lavtemperatur-flyteegenskaper.

30

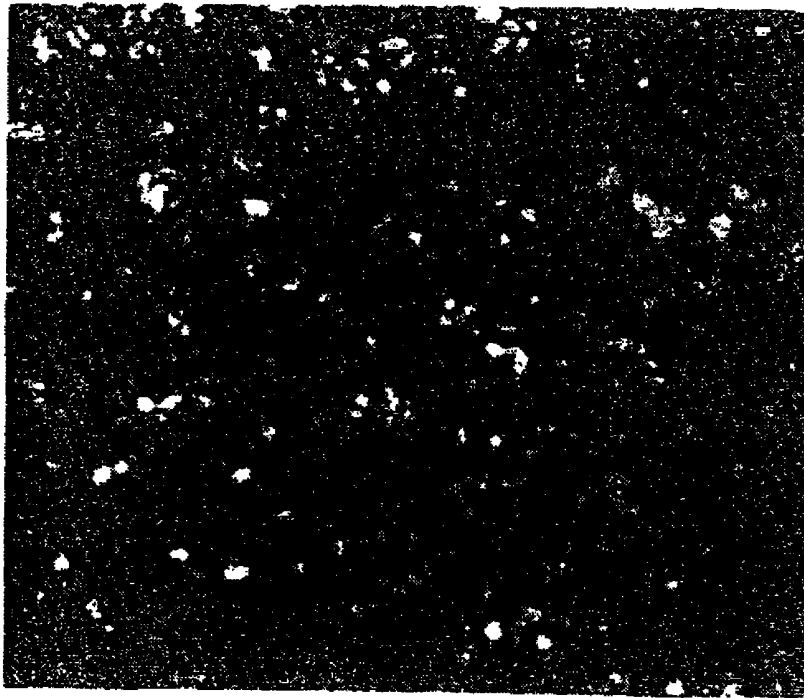
9.

Anvendelse ifølge krav 8, karakterisert ved at den foretas ved temperaturer under oljesammensetningens sløringspunkt.

35

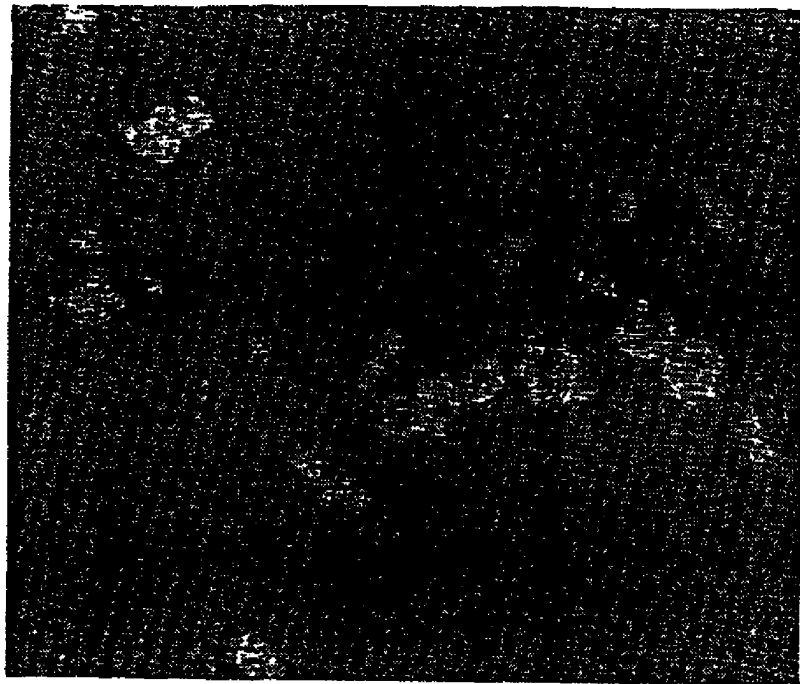
*FIG. 1*

EKSEMPEL 26



# FIG. 2

EKSEMPEL 27



# FIG. 3

EKSEMPEL 28

