

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 884027 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **884027**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10L 1/14

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.09.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.09.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.03.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

02.09.1987 GB 8720606

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Exxon Chemical Patents Inc., 1900 East Linden Avenue, Linden, NJ 07036, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Lewtas, Kenneth, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Bland, Jacqueline Dawn, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Juoksevuutta parantavia ja samepistettä alentavia lisäaineita

Tillsatsämnen som förbättrar flytbarhet och sänker grumlingspunkten

Juoksevuutta parantavat ja samepistettä alentavat aineet

- 5 Tämä keksintö liittyy juoksevuutta parantaviin aineisiin ja samepistettä alentaviin aineisiin, jotka on edullisesti tarkoitettu polttoöljyille ja vielä edullisemmin polttoöljytisille.
- 10 Erilaisia samepistettä alentavia aineita (so. lisäaineita, jotka viivästyttävät vahan kiteytymisen alkamista polttoöljyssä lämpötilan laskiessa) on esitetty, ja ne ovat olleet tehokkaita. On kuitenkin todettu, että käytettäessä niitä polttoöljyssä yhdessä juokse-
- 15 vuutta parantavien aineiden kanssa ovat juoksevuutta parantavien aineiden ominaisuudet heikentyneet.
- Nyt on keksitty samepisteen alentajia polttoöljyille, jotka paitsi toimivat tehokkaina samepistettä alentavina aineina, eivät myöskään oleellisesti heikennä muiden juoksevuutta parantavien aineiden ominaisuuksia, joita on mahdollisesti lisätty polttoöljyyn.
- 20
- 25 Tämän keksinnön polymeerit ovat myös tehokkaita öljytisileiden juoksevuuden parantajia joko yksinään käytettäessä tai yhdessä muiden tunnettujen lisäaineiden kanssa. Oletetaan, että niiden käyttöalue ulottuu polttoaineisiin ja öljyihin, joissa vaha saostuu liuoksesta vallitsevan lämpötilan laskiessa ja aiheuttaessa juoksevuusongelmia, esim. suihkumoottoripolttoaineisiin, paloöljyyn, diesel- ja lämmitysöljyihin, polttoöljyihin, raakaöljyihin ja voiteluöljyihin. Ne toimivat myös vahakiteitä muuntavina aineina muuttaen vahakiteiden kokoa ja muotoa parantaen siten polttoaineen tai öljyn kylmäkäyttöominaisuuksia (esim. mitattuna Cold Filter Plugging Point (CFPP)-kokeella IP-normin 309/80 mukaan; koe mittaa suodattimen tukkeutumista
- 30
- 35

lämpötilan laskiessa). Ne voivat myös passivoida lämpötilaa, missä vaha alkaa kiteytyä (esim. mitattuna Cloud Point-kokeella (samepiste) normien IP 219 tai ASTM D2500 mukaan).

5

Tämän keksinnön mukaan samepistettä alentava aine ja/tai juoksevuutta parantava aine koostuu joko (1) polymeerista, joka on joko (a) sellaisten monomeerien seos, joissa monomeereissa on vähintään 8 hiiliatomin kokoinen alkyyliryhmä, jossa on oleellisesti vain kahta eri ketjun pituutta; toinen ketju on vähintään 3 hiiliatomia pitempi kuin toinen, tai (b) sellaisten monomeerien seos, joissa monomeereissa on vähintään 8 hiiliatomin pituinen alkyyliryhmä joka käsittää oleellisesti vain kolmea eri ketjun pituutta, ja nämä pituudet eroavat toisistaan ainakin kolmella hiiliatomilla, tai (2) polymeerista, joka on joko (c) sellaisen monomeerin johdannainen, jossa on oleellisesti vain kaksi vähintään 8 hiiliatomin kokoista alkyyliryhmää, joista toinen on vähintään kolme hiiliatomia pitempi kuin toinen, tai (d) sellaisen monomeerista, jossa on oleellisesti vain kolme vähintään 8 hiiliatomin kokoista alkyyliryhmää, ja alkyyliryhmien ketjun pituuksien erotessa vähintään kolmella hiiliatomilla toisistaan.

25

Oleellista on, että määriteltujen alkyyliryhmien ollessa haarautuneita ei haarautuneisuus ylitä yhtä metyyliryhmää alkyyliryhmää kohti.

30

On edullista, että polymeerin ollessa sellaisen monomeerin johdannainen, jossa monomeerissa on kolme alkyyliryhmää, pituudeltaan keskimmäisen alkyyliryhmän ketjun pituus on lyhimmän ja pisimmän alkyyliryhmän ketjunpituuden keskiarvo.

35

Polymeerit, jotka vaikuttavat vahaan tässä kuvatulla tavalla, voidaan kuvata 'kampa'polymeereiksi, so. poly-
 meerit, joiden alkyylisivuketjut 'riippuvat' rungosta.
 Koska keksinnön polymeereissa kaksi sivuketjua sekoitetaan samaan polymeeriin, voidaan nämä sivuketjut lisätä sekoittamalla ennen monomeerin muodostusta (esim. monomeeri voi sisältää molemmat sivuketjut), tai monomeeriseos voidaan muodostaa sekoittamalla monomeereja, joilla kullakin on oma sivuketjun pituutensa.

Tämä keksintö tarjoaa myös polttoöljyn samepisteen alentamiseksi ja/tai juoksevuuden parantamiseksi käyttömuodon joko (1) polymeerille, joka on joko (a) sellaisten monomeerien seos, joissa monomeereissa on vähintään 8 hiiliatomin kokoinen alkyyliryhmä, jossa on oleellisesti vain kahta eri ketjun pituutta, toinen ketju on vähintään 3 hiiliatomia pitempi kuin toinen, tai (b) on sellaisten monomeerien seos, joissa monomeereissa on vähintään 8 hiiliatomin pituinen alkyyliryhmä joka käsittää oleellisesti vain kolmea eri ketjun pituutta, ja nämä pituudet eroavat toisistaan ainakin kolmella hiiliatomilla, tai (2) polymeerille, joka on joko (c) sellaisen monomeerin johdannainen, jossa on oleellisesti vain kaksi vähintään 8 hiiliatomin kokoista alkyyliryhmää, joista toinen on vähintään kolme hiiliatomia pitempi kuin toinen, tai (d) sellaisen monomeerin, jossa on oleellisesti vain kolme vähintään 8 hiiliatomin kokoista alkyyliryhmää ja alkyyliryhmien ketjun pituuksien erotessa vähintään kolmella hiiliatomilla toisistaan.

Oleellista on, että määriteltujen alkyyliryhmien ollessa haarautuneita ei haarautuneisuus ylitä yhtä metyyliryhmää alkyyliryhmää kohti.

On edullista, että polymeerin ollessa sellaisen monomeerin johdannainen, jossa monomeerissa on kolme al-

kyyliryhmää, pituudeltaan keskimmäisen alkyyliryhmän ketjun pituus on lyhimmän ja pisimmän alkyyliryhmän ketjunpituuden keskiarvo.

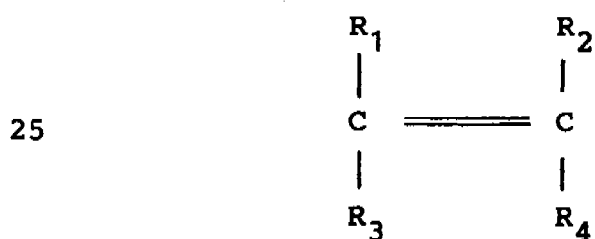
- 5 Oleellisesti vain kahdella alkyyliryhmällä tai oleellisesti vain kolmella alkyyliryhmällä tarkoitetaan tässä sitä, että vähintään 90% alkyyliryhmistä on määrittelyn mukaisia.
- 10 Suurta joukkoa polymeeriseoksia tai polymeereja voidaan käyttää edellyttäen, että niissä on määritelty määrä, määritellyn kokoisia alkyyliryhmiä. Siten voidaan esimerkiksi käyttää dialkyylifumaraatti-vinyyliasettaattipolymeeriseoksia, alkyyli-itakonaatti-vinyyliasettaattikopolymeereja tai alkyyli-itakonaattien, alkyyliaakrylaattien, alkyylimetakrylaattien ja alfaolefiinien polymeereja. Voidaan todeta, että polymeeriin voidaan sisällyttää 'täyteryhmä' (esim. vinyyliasettaatti), jolla ei ole edellä kuvattuja ketjunpituus-
- 15 vaatimuksia.
- 20 Monomeeriseoksessa tai polymeerissa olevien määrittelyn mukaisten alkyyliryhmien tulee sisältää vähintään 8 hiiliatomia. On edullista, että niissä on 10-20 hiiliatomia, ja sopivia pareja ovat C_{10} , C_{14} ja C_{18} , C_{12} ja C_{16} , ja C_{14} ja C_{18} . Sopivia kolmen yhdistelmiä ovat C_{10} , C_{14} ja C_{18} , C_{11} , C_{14} ja C_{17} , C_{12} , C_{15} ja C_{18} . Alkyyliryhmät ovat edullisesti n-alkyyliryhmiä, mutta haluttaessa voidaan käyttää myös haaroittuneita alkyyliryhmiä. Käytettäessä haaroittuneita sivuketjuja tulee haarassa olla vain yksi metyyliryhmä, esim. 1- tai 2- asemassa, ja rungosta erillään, esim. 1-metyyliheksadekyyli.
- 25
- 30
- 35 On edullista, että alkyyliryhmäparien ketjunpituusero on vähintään 5, erityisesti sellaisissa polymeereissa,

joiden monomeereissa on kaksi tai kolme erilaista alkyyliryhmää.

5 Polymeeriseoksen polymeerien ja polymeerien lukukeskimääräiset molekyylipainot voivat vaihdella, mutta ovat yleensä välillä 1000 ja 500 000, edullisesti välillä 2000 ja 100 000 geelipermeaatiokromatografialla mitattuna.

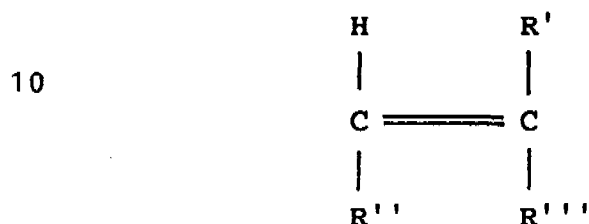
10 Tyypillinen polymeeri on kopolymeeri, joka sisältää 25-100 paino-%, edullisesti noin 50 p-%, dikarboksyylihappoa ja 0-75 p-%, edullisesti noin 50 p-% alfaolefiinia tai muuta tyydyttämätöntä esterä, kuten vinyyliesteriä ja/tai alkyyliaakrylaattia tai metakrylaattia. Erityisen
15 edullisia ovat di-n-alkyyliifumaraattien homopolymeerit tai di-n-alkyyliifumaraattien ja vinyyliaasetatin kopolymeerit.

20 Edullisen polymeerin valmistuksessa käyttökelpoiset monomeerit (esim. karboksyylihappoesterit) voidaan esittää yleisellä kaavalla:



30 missä R_1 ja R_2 ovat vety tai C_1 - C_4 -alkyyliiryhmä, esim. metyyli, R_3 on R^5 , $COOR^5$, $OCOR^5$ tai OR^5 , R_4 on $COOR_3$, vety tai C_1 - C_4 -alkyyliiryhmä, edullisesti $COOR_3$ ja R^5 on C_1 - C_{22} -alkyyli tai C_1 - C_{22} -substituoitu aryyliiryhmä. Nämä voidaan valmistaa esteröimällä kyseessä oleva
35 mono- tai dikarboksyylihappo sopivalla alkoholilla tai alkoholiseoksella.

Esimerkkejä muista tyydyttämättömistä estereistä, jotka voidaan kopolymeroida, ovat alkyyliaakrylaatit ja metaakrylaatit. Dikarboksyyliahappomono- tai -diesterimonomeerit voidaan kopolymeroida käyttäen vaihtelevia määriä, esim. 5-75 mooli-%, muita tyydyttämättömiä estereitä tai olefiineja. Tällaisia muita estereitä ovat lyhytketjuiset alkyyliesterit, joilla on kaava:



missä R' on vety tai C₁-C₄-alkyyli-ryhmä, R'' on -COOR''' tai -OCOR''' missä R''' on C₁-C₅-alkyyli-ryhmä, joka on joko haaroittunut tai haaroittumaton, R''' on R'' tai vety. Esimerkkejä näistä lyhytketjuisista estereistä ovat metakrylaatit, akrylaatit, ja edullisesti vinyyliesterit, kuten vinyyliaasetatti ja vinyylipropionaatti. Erityisiä esimerkkejä ovat metyyli-metakrylaatti, isopropenyyliaasetatti ja butyyli- ja isobutyyliaakrylaatti.

Edulliset kopolymeerit sisältävät 40-60 mooli-% dialkyylifumaraattia ja 60-40 mooli-% vinyyliaasetattia, missä dialkyylifumaraatin alkyyliryhmät ovat kuten aiemmin on määritelty.

Milloin käytetään esteripolymeereja tai kopolymeereja, ne voidaan helposti valmistaa polymeroimalla esterimonomeerit liuoksessa, jossa on hiilivetyliuotinta, kuten heptaania, bentseeniä, sykloheksaania, tai valkoöljyä, käyttäen lämpötilaa, joka on yleensä välillä 20 - 150°C, ja nopeuttamalla reaktiota peroksidilla tai atso-tyyppisellä katalyytillä, kuten bentsoyyliperoksidilla tai atso-di-isobutyronitriilillä, inertissä

kaasukehässä, kuten typessä tai hiilidioksidissa hapen välttämiseksi.

5 Erityisiä esimerkkejä sopivista monomeeripareista ovat di-dodekyylifumaraatti ja di-oktadekyylifumaraatti; di-tridekyylifumaraatti ja di-nonadekyylifumaraatti; styreeni didodekyylimaleaatin ja di-oktadekyylimaleaatin kanssa; ditridekyyli-itakonaatti ja di-oktadekyyli-itakonaatti; di-tetradekyyli-itakonaatti ja di-oktadekyyli-itakonaatti, di-dodekyyli-itakonaatti ja dioktadekyyli-itakonaatti; tetradekyyli-itakonaatti ja dieikosyyli-itakonaatti; dekyyliakrylaatti ja heksadekyyliakrylaatti; tridekyyliakrylaatti ja nonadekyyliakrylaatti; dekyylimetakrylaatti ja oktadekyylimetakrylaatti; 1-dodekeeni ja 1-heksadekeeni; 1-tetradেকেeni ja 1-oktadekeeni. Yllä olevat monomeeriparit voidaan polymeroida täyteosamonomeerien kanssa, jollainen on esimerkiksi vinyylasettaatti.

20 Dialkyyliyhdisteiden vaihtoehtoina voitaisiin käyttää vastaavia monoalkyyliyhdisteitä; esim. polymonododekyylifumaraattia ja mono-oktadekyylifumaraattia.

25 Erityisiä esimerkkejä sopivista monomeerikolmikoista ovat didodekyylifumaraatti, dipentadekyylifumaraatti ja dioktadekyylifumaraatti, didekyylifumaraatti, ditetradekyyllifumaraatti ja di-oktadekyylifumaraatti vinyylasettaatin kera; didekyylimaleaatti, di-tetradekyylimaleaatti ja di-oktadekyylimaleaatti styreenin kera, di-tridekyyli-itakonaatti, di-heksadekyyli-itakonaatti ja di-nonadekyyli-itakonaatti vinyylasettaatin kera; didodekyyli-itakonaatti, diheksadekyyli-itakonaatti ja dieikosyyli-itakonaatti; dekyyliakrylaatti, pentadekyyliakrylaatti ja eikosyyliakrylaatti; dodekyylimetakrylaatti, heksadekyylimetakrylaatti ja eikosyylimetakrylaatti; 1-dodekeeni, 1-pentadekeeni ja 1-oktadekeeni.

Erityisiä esimerkkejä sopivista polymeereista, joissa on kolme erilaista alkyyliryhmää, ovat n-dekyyli, n-tetradekyyli, n-oktadekyyli-fumaraatti-vinyyliasetaatikopolymeeri.

5

Polymeereja, joissa on kaksi tai kolme erilaista alkyyliryhmää, joidaan helposti valmistaa käyttämällä alkoholiseosta, jossa on sopivat ketjunpituudet, kun esimerkiksi happoa esteröidään tai bentseenirengasta alkyloidaan.

10

15

Yleisesti, on edullista käyttää dialkyylifumaraatti-vinyyliasetaatikopolymeeria tai polydialkyylifumaraattia, ja erityisesti didekyyli-fumaraatti-dioktadekyyli-fumaraatti-vinyyliasetaatikopolymeeria; didodekyyli-fumaraatti-diheksadekyyli-fumaraatti-diheksadekyyli-fumaraatti-vinyyliasetaatikopolymeeria; dodekyyli, heksadekyyli-fumaraatti-vinyyliasetaatikopolymeeria; polydidekyyli-fumaraattia ja dioktadekyyli-fumaraattia; polydidekyyli-diheksadekyyli-fumaraattia; polydodekyyli, heksadekyyli-fumaraattia. Esimerkkejä polyalfaolefiineista ovat kopoly(dodekeeni, eikoseeni) ja kopoly(tetradেকেeni, oktadekeeni).

20

25

Tämän keksinnön lisäaineet voidaan lisätä polttoöljyyn, esimerkiksi nestemäiseen hiilivetypolttoöljyyn. Nestemäinen hiilivetypolttoöljy voi olla polttoöljytisla, kuten polttoöljyjen keskitisla, esimerkiksi dieselöljy, lentopolttoaine, paloöljy, polttoöljy, suihkumoottoripolttoaine, lämmitysöljy, jne. Sopivia öljytisleitä ovat yleensä alueella 120 - 500°C kiehuvat öljyt, tai öljytisla, jonka kiehumaväli 90%:sta lopulliseen kiehumapisteeseen on 10 - 40°C ja jonka lopullinen kiehumapiste on välillä 340 - 400°C. Lämmitysöljyt tehdään edullisesti primääritislaiden seoksina, esim. kaasuoöljy, mineraaliöljy, jne, ja krakatut tisleet, esim.

30

35

katalyyttinen kiertoöljy. Vaihtoehtoisesti niitä voidaan lisätä raakaöljyihin tai voiteluöljyihin.

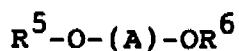
5 Lisäaineita annostellaan pieniä määriä painosta, määrä, joka on edullisesti välillä 0,0001 - 0,5 paino-%, edullisemmin välillä 0,001 - 0,2 p-%, ja kaikkein edullisimmin 0,01 - 0,05 p-% (aktiivista ainetta) polttoöljyn painosta.

10 Parempia tuloksia saadaan usein, jos polttoaineseokset, joihin tämän keksinnön lisäaineita lisätään, sisältävät muita tunnettuja, yleensä öljytisleidien kylmäkäyttöominaisuuksia parantavia lisäaineita. Esimerkkejä näistä muista lisäaineista ovat polyoksisialkyleenieste-

15 rit, eetterit, esteri/eetterit, amidi/esterit ja näiden seokset, erityisesti ne, jotka sisältävät ainakin yhden, edullisemmin vähintään kaksi C_{10} - C_{30} lineaarista, tyydyttynyttä polyoksisialkyleeniglykolin alkyyli-ryhmää, jonka glykolin molekyylipaino on välillä 100 -

20 5000, edullisesti 200 - 5000, ja kyseessä olevan polyoksisialkyleeniglykolin alkyyli-ryhmän sisältäessä yhdestä neljään hiiliatomia. Patenttijulkaisu EP-0 061 895 A2 kuvailee joitakin näistä lisäaineista.

25 Edullisten estereiden, eettereiden tai esteri/eettereiden rakenne voidaan kuvata kaavalla:

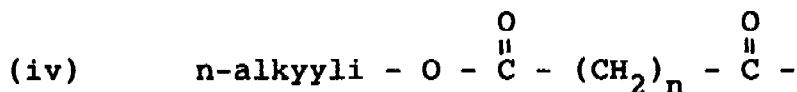


30 missä R^5 ja R^6 ovat samat tai erilaiset, ja ne voivat olla

(i) n-alkyyli

35 (ii) n-alkyyli - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -

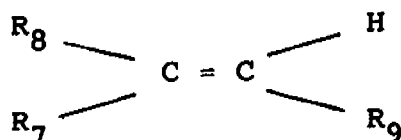
(iii) n-alkyyli - $\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_n -$



5 alkyyli-ryhmän ollessa lineaarinen ja tyydyttynyt ja sisältäessä 10 - 30 hiiliatomia, ja A edustaa glykolin polyoksisalkyleenisegmenttiä, missä alkyleeniryhmällä on yhdestä neljään hiiliatomia, kuten esimerkiksi polyoksimetyleni-, polyoksietyleni- tai polyoksitrimetyleeniosa, joka on olennaisilta osiltaan lineaarinen; 10 haaroittuneisuutta, so. lyhytketjuisia alkyylisivuketjuja (kuten polyoksipropyleeniglykolissa) voidaan sietää jonkin verran, mutta on edullista, jos glykoli on oleellisesti lineaarinen.

15 Sopivia glykoleja ovat yleensä oleellisesti lineaariset polyetyleeniglykolit (PEG) ja polypropyleeniglykolit (PPG), joiden molekyylipaino on noin 100 - 5000, edullisesti noin 200 - 2000. Esterit ovat edullisia, ja rasvahapot, jotka käsittävät 10 - 30 hiiliatomia, ovat 20 käyttökelpoisia reaktioissa glykolien kanssa esterilisiä aineiden muodostamiseksi, ja edullista on käyttää C₁₈ - C₂₄-rasvahappoja, edullisimmin beheeniappoja (C₂₂-hiiliketjuinen happo). Estereitä voidaan myös valmistaa esteröimällä polyetoksyloituja rasvahappoja tai 25 polyetoksyloituja alkoholeja. Erityisen edullinen tämän tyyppinen lisäaine on polyetyleeniglykolidibehenaatti, jonka glykoliosan molekyylipaino on noin 600; siitä käytetään usein lyhennystä PEG 600 dibehenaatti.

30 Muita sopivia lisäaineita käytettäväksi tämän keksinnön sameapisteen alentajien kanssa ovat etyleeni-tyydyttämättömän esteri-kopolymeerimuotoa olevat juoksevuuden parantajat. Tyydyttämättömät monomeerit, jotka voidaan kopolymeroida etyleenin kanssa, käsittävät yleisellä kaavalla esitettäviä tyydyttämättömiä mono- ja dieste- 35 reite:



- 5 missä R_8 on vety tai metyyli, R_7 on $-OOCR_{10}$ -ryhmä, missä R_{10} on vety tai $C_1 - C_{28}$, tavallisemmin $C_1 - C_{17}$, ja edullisimmin $C_1 - C_8$, suoraketjuinen tai haaroittunut alkyyli-ryhmä; tai R_7 on $-COOR_{10}$ -ryhmä, missä R_{10} on, kuten edellä määriteltiin, mutta ei ole vety,
- 10 R_9 on vety tai $-COOR_{10}$ edellä määritellysti. Monomeeri sisältää R_7 :n ja R_9 :n ollessa vety ja R_8 :n ollessa $-OOCR_{10}$ $C_1 - C_{29}$ -vinyylialkoholiestereitä, tavallisesti $C_1 - C_{29}$ -, tavallisemmin $C_1 - C_{18}$ -monokarboksyyliliappoa, ja edullisemmin $C_2 - C_{29}$ -, ja tavallisemmin $C_1 -$
- 15 C_{18} -monokarboksyyliliappoa, ja edullisesti $C_2 - C_5$ -monokarboksyyliliappoa. Esimerkkejä vinyyliestereistä, jotka voidaan kopolymeroida etyleenin kanssa, ovat vinyliasettaatti, vinyylipropionaatti ja vinyylibutyraatti tai -isobutyraatti, vinyliasettaatin ollessa
- 20 edullinen; on myös edullista, että kopolymeerit sisältävät 20 - 40 p-% vinyyliesteriä, ja edullisemmin 35 p-% vinyyliesteriä. Ne voivat myös olla kahden kopolymerin seoksia, kuten on kuvattu patenttijulkaisussa US-3 061 916. On edullista, että näiden kopolymerien lukakeskimääräinen molekyylipaino mitattuna höyryfaasios-
- 25 metrimetrialla on välillä 1000 - 6000, ja edullisesti välillä 1000 - 3000.

- Muita sopivia lisäaineita, joita voidaan käyttää tämän
- 30 keksinnön lisäaineiden kanssa, ovat pooliset yhdisteet, joko ionimuodossa olevat tai ei-ionisoituvat, jotka toimivat polttoaineissa vahakiteiden kasvua estävinä aineina. Poolisten, tyyppä sisältävien yhdisteiden on todettu olevan erityisen tehokkaita käytettynä yhdessä glykoliestereiden, -eettereiden tai -esteri/eettereiden
- 35 kanssa. Nämä pooliset yhdisteet ovat yleensä amiinisuoloja ja/tai amideja, jotka on muodostettu antamalla vä-

hintään yhden mooliosuuden hydrokarbyylisubstituoituja amiineja reagoida mooliosuuden sellaista hydrokarbyylihappoa kanssa, jossa on 1 - 4 karboksyylihapporyhmää tai niiden anhydridiä; Myös sellaisia esteri/amideja, jotka sisältävät 30 - 300, ja edullisesti 50 - 150 hiiliatomia, voidaan käyttää. Nämä typpiyhdisteet on kuvattu patenttijulkaisussa US-4 211 534. Sopivat amiinit ovat yleensä pitkäketjuisia, $C_{12} - C_{40}$, primäärisiä, sekundäärisiä, tertiäärisiä tai kvaternäärisiä amiineja tai niiden seoksia, mutta lyhyempiketjuisia amiineja voidaan myös käyttää edellyttäen, että saatava typpiyhdiste on öljyliukoinen, ja siksi se normaalisti sisältää kaikkiaan 30 - 300 hiiliatomia. Typpiyhdiste sisältää edullisesti ainakin yhden suoraketjuisen $C_8 - C_{40}$, edullisemmin $C_{14} - C_{24}$ -alkyylisegmentin.

Sopivat amiinit ovat primäärisiä, sekundäärisiä, tertiäärisiä tai kvaternäärisiä, mutta edullisesti sekundäärisiä. Tertiääriset ja kvaternääriset amiinit voivat vain muodostaa amiinisuoloja. Esimerkkejä amiineista ovat tetradekyyliamiini, kookosmiini, hydrattu eläinrasva-amiini ja näiden kaltaiset. Esimerkkejä sekundäärisistä amiineista ovat dioktadekyyliamiini, metyylibehenyyliamiini ja vastaavat. Amiiniseokset ovat myös sopivia, kuten myös monet luonnonaineista ja niiden seoksista johdetut amiinit. Edullinen amiini on sekundäärinen hydrattu eläinrasva-amiini, jonka kaava on HNR_1R_2 , missä R_1 ja R_2 ovat hydratusta eläinrasvasta johdettuja alkyyliiryhmiä, eläinrasvan koostumuksen ollessa likimain 4 % C_{14} , 31 % C_{16} , 59 % C_{18} .

Esimerkkejä näiden typpiyhdisteiden (ja niiden anhydridien) valmistamiseen sopivista karboksyylihapoista ovat sykloheksaani-1,2-dikarboksyylihappo, sykloheksaanidi-1,2-dikarboksyylihappo, syklopentaani-1,2-dikarboksyylihappo, naftaleenidikarboksyylihappo ja vastaavat.

Yleensä näiden happojen syklisessä osassa on noin 5 - 13 hiiliatomia. Edullisia happoja ovat bentseenidikarboksyylihapot, kuten ftaalihappo, tereftaalihappo, ja iso-ftaalihappo. Ftaalihappo tai sen anhydridi on erityisen edullinen. Erityisen edullinen yhdiste on amidi-amiinisuola, joka on muodostettu antamalla yhden mooliosuuden ftaalianhydridiä reagoida kahden mooliosuuden dihydrattua eläinrasva-amiinia kanssa. Toinen edullinen yhdiste on diamidi, jota muodostuu dehydratoitaessa tämä amidi-amiinisuola.

Seoksissa käytettyjen lisäaineiden suhteelliset osuudet ovat edullisesti välillä 0,05 - 20 paino-osaa, ja edullisemmin 0,1 - 5 osaa painosta keksinnön lisäainetta suhteessa yhteen paino-osaan muita lisäaineita, kuten polyoksiaalkyleeniestereitä, eetteriä tai esteri/eetteriä tai amidiestereitä.

Keksinnön lisäaine voidaan helposti liuottaa sopivaan liuottimeen polymeerin 20 - 90 %, esimerkiksi 30 - 80 p-%:n konsentraatin aikaansaamiseksi liuottimeen. Sopivia liuottimia ovat paloöljy, aromaattiset mineraaliöljyt, mineraalivoiteluöljyt jne.

25 Esimerkki 1

Tässä esimerkissä käytettiin kolmea tämän keksinnön mukaista lisäainetta. Ensimmäinen (CD1) oli 50 % molaarisen n-dekyyli, n-oktadelyylifumaraatin ja 50 % molaarisen vinyyliaasetaatin kopolymeeri, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 35 000. Toinen lisäaine (CD2) oli 50 % molaarisen, n-dodekyyli, n-heksadekyylifumaraatin ja 50 % molaarisen vinyyliaasetaatin kopolymeeri, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 35 000. Kolmas lisäaine (CD3) oli 25 % molaarisen n-didodekyylifumaraatin, 25 % molaarisen n-diheksadekyylifumaraatin ja 50 % molaarisen vinyyliaasetaatin seoksen kopoly-

meeri, joka muodostettiin sekoittamalla fumaraatteja esteröinnin jälkeen. Kopolymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 31 200.

- 5 Lisättäessä kutakin lisäainetta erilaisiin polttoaineisiin lisäaine sekoitettiin painosuhteessa 1:4 juoksevuuden parantajan K kanssa, joka aine oli etyleeni/vinyylisetaattikopolymeerien seos. Tämä etyleeni/vinyylisetaattikopolymeerien seos on 3:1
- 10 painosuhteinen etyleeni/vinyylisetaattikopolymeerin, joka sisältää 36 % vinyylisetaattia ja jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on noin 2000, ja etyleeni/vinyylisetaattikopolymeerin, joka sisältää 13 p-% lukukeskimääräiseltä molekyylipainoltaan noin
- 15 3000 olevaa vinyylisetaattia, seos.

- Lisäaineiden tehokkuuden juoksevuutta parantavina aineina ja samepisteen alentajina toteamiseksi niitä lisättiin 0,010 - 0,0625 p-% (aktiivista ainetta) seitsemään erilaiseen polttoaineeseen A:sta G:hen, joilla lisäaineilla oli seuraavat ominaisuudet:
- 20

		ASTM-D86 Tislaus								
		WAT	CP	CFPP	IBP	20%	50%	80%	90%	FBP
25	A	1	2	1	184	270	310	338	350	369
	B	2	6	2	173	222	297	342	356	371
	C	-6	0	-3	190	246	282	324	346	374
	C	1	4	-3	202	263	297	340	360	384
	E	-1	1	-1	176	216	265	318	340	372
30	F	0	3	0	188	236	278	326	348	376
	G	0	3	0	184	226	272	342	368	398

- 35 Pelkälle polttoaineelle ja polttoaineelle, joka sisälsi lisäaineita, tehtiin Cold Filter Plugging Point-koe (mittaa suodattimen tukkeutuvuutta lämpötilaa laskettaessa) ja ne ajettiin differentiaalisella pyyhkäisykalo-

rimetrialla (DSC), ja kokeiden yksityiskohdat olivat seuraavat:

Cold Filter Plugging Point-koe (CFPPT)

5 Seoksen kylmäjuoksevuusominaisuudet määritettiin Cold Filter Plugging Point-kokeella (CFPPT). Tämä koe suori-

10 tetaan käyttäen julkaisussa Journal of the Institute of Petroleum, Vol. 52, No. 520, June 1966, s.173-185 yksityiskohtaisesti kuvattua menettelyä. Lyhyesti, 140 ml testettavaa öljyä jäähdytetään hauteessa, jonka lämpö-

15 tila pidetään noin -34°C :ssa. Jäähdytetyn öljyn kyky virrata aikayksikössä hienojakoisen seulan läpi testataan säännöllisin välein (yhden celsiusasteen laskuvä-

20 lein, alkaen lämpötilasta, joka on 2°C samepisteen yläpuolella). Tämä kylmäominaisuus mitataan laitteella, joka koostuu pipetistä, jonka alapää on kiinnitetty käännettyyn suppiloon, joka on asetettu testattavan öljyn pinnan alapuolelle. Suppilon suun ympärille on lai-

25 tettu 350 meshin seula, jonka pinta-ala on noin 0,45 neliötuumaa. Jokainen säännöllisesti tehtävä koe käynnistetään antamalla alipaineen vaikuttaa pipetin yläpähän, jolloin öljyä vedetään seulan läpi pipettiin vakiomäärä, joka on 20 ml. Koetta toistetaan yhden celsiusasteen pudotuksin, kunnes öljy ei enää pysty täyt-

30 tämään pipettiä 60 sekunnissa. Kokeen tulokset ilmoitetaan yksikössä $\Delta \text{CFPP } (^{\circ}\text{C})$, joka on lämpötilaero lämpötilan, jossa käsittelemätön öljy ei suotaudu (CFPP_0) ja vastaavan lämpötilan öljylle, jota on käsitelty juoksevuutta parantavalla aineella (CFPP_1), välillä, so. $\Delta \text{CFPP} = \text{CFPP}_0 - \text{CFPP}_1$.

35 DSC:ssä (Differential Scanning Calorimetry) ΔWAT (vahan ilmestymislämpötila, wax appearance temperature) yksikössä $^{\circ}\text{C}$ mitataan, ja se on lämpötilaero lämpötilan, missä vahaa ilmestyy perusöljytisleeseen itseensä (WAT_0) ja lämpötilan, missä vahaa ilmestyy käsiteltyyn

polttoöljytisleeseen (WAT_1), välillä, kun 25 μ l:n näyte jäädytetään kalorimetrissa nopudella $2^\circ\text{C}/\text{min}$, so. $\Delta WAT = WAT_0 - WAT_1$.

5 Näissä tutkimuksissa käytetty laitteisto oli Mettler TA2000 B. On todettu, että ΔWAT korreloi samepisteen laskun kanssa.

10 CFPP:n taantuminen mitattiin myös, mikä on ero $CFPP_1$ -arvojen välillä polttoaineelle, jota on käsitelty pelkästään juoksevuutta parantavalla aineella (esim. polymeeriseoksella K) ja polttoaineelle, jota on käsitelty juoksevuudenparantajalla (esim. polymeeeriseos K) ja samepisteen alentajalla. On huomattava, että mitä
15 pienempi on CFPP-arvon alenema sitä vähemmän samepisteen alentaja heikentää juoksevuutta parantavan aineen ominaisuuksia. $CFPP\text{-alen} = CFPP(\text{juoksevuuden parantaja K}) - CFPP(\text{samepisteen alentaja})$. Negatiivinen CFPP-alenema tarkoittaa, että CFPP on parantunut.

20 $\Delta CFPP$ ja CFPP-alenema määritettiin kahdesti jokaiselle polttoaineelle, ja tulokseksi otettiin määritysten keskiarvo.

001100 000000

Tulokset olivat seuraavat:

Polttoaine	<u>CD1</u>		<u>CD2</u>		<u>CD3</u>	
	Väkevyys ppm(ai)	Δ CFPP alen.	Δ WAT alen.	Δ CFPP alen.	Δ WAT alen.	Δ WAT alen.
A 300/500	2,5	11,9	2,1	3,12	10,2	1,9
B 300/500	2,4	8,8	2,0	5,9	5,3	1,0
C 100/500	11,15	0,3	2,2	13,17	-2,0	2,0
D 300/500	13,14	0,0	3,1	14,15	-1,-1	2,3
E 300/500	11,12	1,3	1,5	11,13	1,2	1,0
F 375/625	13,15	1,0	2,7	15,17	-1,-2	1,3
G 175/300	17,18	-14,-14	4,3	20,21	-17,-17	2,2
						2,2
						-19,-18
						2,8

Vertailun vuoksi samat kokeet tehtiin samoilla poltto-
aineilla, mutta käyttäen CD1:n, CD2:n ja CD3:n sijaan
kolmea dialkyylifumaraatti/vinyyliaasettaatti-kopolymeeriä X, Y ja Z, jotka olivat vastaavasti ditetradekyyli-
5 fumaraatti/vinyyliaasettaattikopolymeereja, di-(C₁₄/C₁₆-
alkyyli)fumaraatti/vinyyliaasettaattikopolymeeri, missä
alkoholit oli sekoitettu ennen esteröintiä fumaarihapon
kanssa, ja heksadekyylifumaraatti/vinyyliaasettaattiko-
polymeeri. Jokaisessa kopolymeerissa vinyyliaasettaatin
10 määrä oli 50 mooli-%, ja kopolymeerien lukukeskimää-
räiset molekyylipainot olivat noin 4200.

CD1, CD2, CD3

Polttoaine	:	X	:	Y	:	Z
Väkevyys : ppm(ai)	:	Δ CFPP CFPP- alen.	:	Δ WAT : CFPP- alen.	:	Δ CFPP CFPP- alen.
A 300/500	:	13,13 0,2	:	0,6 : 3,3	:	1,8 : 2,8
B 300/500	:	6,6 4,6	:	0,3 : 0,5	:	1,8 : 0,2
C 100/500	:	10,13 1,5	:	1,1 : 8,10	:	2,4 : 10,13
D 300/500	:	11,14 2,0	:	1,3 : 12,11	:	3,1 : 8,12
E 300/500	:	13,14 1,0	:	1,1 : 10,11	:	2,8 : 10,11
F 375/625	:	12,14 2,1	:	0,9 : 10,12	:	3,4 : 8,10
G 175/300	:	19,21 -16,-17	:	1,2 : 18,19	:	3,2 : 13,12
						-15,-15 -10,-8

Voidaan nähdä, että yleensä Δ CFPP, CFPP-alenema ja Δ WAT ovat parempia tämän keksinnön samepisteen alentaajille CD1, CD2 ja CD3 kuin aiemmin tunnetuille dialkyyli-fumaraatti/vinyyliaetaattikopolymeereille X, Y ja Z.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä käytettiin kolmea polydialkyylifumaraattia CD4, CD5 ja CD6 juoksevuutta parantavina aineina ja samepistettä alentavina aineina.

CD4 oli poly(n-dekyyli/n-oktadekyyli)fumaraatti, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli noin 4200, CD5 oli poly(n-dodekyyli/n-heksadekyyli)fumaraatti, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli noin 3300 ja CD6 kopolymeeri, joka oli muodostunut di-n-dodekyylifumaraatin ja di-n-heksadekyylifumaraatin 1:1 molaarisesta seoksesta, ja sen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 4300.

Myös samaa juoksevuutta parantavaa ainetta kuin esimerkissä 1 käytettiin (so. polymeeriseosta K), ja jokaista samepisteen alentajaa sekoitettiin moolisuhteessa 1:4 juoksevuuden parantajan kanssa.

Samepisteen alentajan tehokkuuden toteamiseksi yhdessä juoksevuuden parantajan kanssa niitä lisättiin samoina väkevyyksinä samoihin seitsemään polttoaineeseen A:sta G:hen kuin esimerkissä 1.

Pelkälle polttoaineelle ja sitten polttoaineelle, joka sisälsi lisäaineet tehtiin Cold Filter Plugging Point-koe ja ne ajettiin differentiaalisella pyykäisykalorimetrialalla.

Tulokset olivat seuraavat:

Vertailun vuoksi myös seuraavat polyfumaraatit testattiin polttoaineessa G:

PF1 - poly(n-dodekyyli/n-tetradekyyli)fumaraatti
 PF2 - poly-n-tetradekyylifumaraatti ja
 PF3 - poly(n-tetradekyyli/n-heksadekyyli)fumaraatti.

001100 000000

Polttoaine	:	<u>CD4</u>	:	<u>CD5</u>	:	<u>CD6</u>				
Väkevyys :	ΔCFPP	CFPP- alen.	ΔWAT :	ΔCFPP	ΔWAT :	CFPP- alen.	ΔWAT			
ppm(ai) :										
A	300/500	4,8	9,6	2,0	8,13	5,1	1,2	4,12	9,2	1,6
B	300/500	2,5	8,7	2,2	8,9	2,3	1,0	4,6	6,6	1,5
C	100/500	12,17	-1,1	3,1	11,13	0,5	2,1	11,15	0,3	2,6
D	300/500	14,15	-1,-1	3,0	12,12	1,2	1,9	11,14	2,0	2,3
E	300/500	12,13	0,2	2,4	11,11	1,4	1,4	12,12	0,3	2,0
F	375/625	14,14	0,1	3,2	11,13	3,2	1,8	12,12	2,3	2,6
G	175/300	16,20	-13,-16	5,5	17,20	-14,-16	2,6	18,20	-15,-16	3,6
		<u>PF1</u>		<u>PF2</u>		<u>PF3</u>				
G	175/300	14,19	-11,15	0,4	19,20	-16,16	1,3	18,20	-15,16	4,1

Yleisesti ottaen tulokset ovat parempia kuin jo tunnetuilla lisäaineilla X, Y ja Z saadut, kuten nähdään esimerkistä 1, kuten myös tuotteilla PF1, PF2 ja PF3 saadut.

5

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä valmistettiin määrättyjä polyalfaolefiineja, ja niiden ominaisuudet juoksevuutta parantavina ja samepistettä laskevin aineina testattiin lisäämällä niitä esimerkin 1 polttoaineisiin A, C ja G. Myös esimerkin 1 juoksevuutta parantavaa ainetta lisättiin polttoaineisiin joissakin kokeissa.

15 Polyalfaolefiinit olivat:

P : kopoly(dodekeeni, eikoseeni)

Q : kopoly(tetradেকেeni, oktadeকেeni)

20 Kaikissa tapauksissa kahden monomeerin moolisuhde oli 1:1.

Kokeet olivat CFPP ja DSC.

Tulokset olivat:

Polttoaine A

5	Juoksevuuden parantaja K ppm	P ppm	Q ppm	CFPP(°C) ΔCFPP(°C)		
		300		-1	+1	1
		500		-2	-1	2
10	240	60		-2	-1	2
	400	100		-2	-2	3
			300	0	-1	1
			500	-2	-1	2
	240		60	-2	-1	2
15	400		100	-3	-4	4
	pelkkä polt- toaine			0	+1	
20	DSC-asetukset:	2°C/min jäähdytysnopeus 20 μV fsd (skaalan leveys) paloöljy vertailuaineena 25 μl:n näyte jäähdytetty +20°C:sta -20°C:een				
25		<u>WAT</u> °C		<u>WAT</u> °C		
	pelkkä polt- toaine	-3,7				
	500 ppm P	-6,6		2,9		
30	500 ppm Q	-6,1		2,4		

Polttoaine C

	Juoksevuuden parantaja K	p ppm	Q ppm	CFPP(°C)	ΔCFPP(°C)	
5	ppm					
		100		-3	-2	-1
		500		-2	-3	-1
	80	20		-7	-6	3
	400	100		-14	-14	11
10			100	-2	0	-2
			500	-3	-3	0
	80		20	-13	-12	9
	400		100	-15	-16	12
	pelkkä polt- toaine			-4	-3	
15						
	DSC-asetukset:		2°C/min	jäähdytysnopeus		
			20 μV fsd	(skaalan leveys)		
			paloöljy	vertailuaineena		
20			25 μl:n näyte			
			jäähdytetty +20°C:sta -20°C:een			
			<u>WAT</u> °C	<u>WAT</u> °C		
25	pelkkä polt- toaine		-6,0			
	500 ppm P		-9,7	3,7		
	500 ppm Q		-9,6	3,6		

Polttoaine G

	Juoksevuuden parantaja K	p	Q	CFPP(°C)		Δ CFPP(°C)
	ppm	ppm	ppm			
5		175		-1	0	0
		300		-2	-2	2
	140	35		-15	-17	16
10	240	65		-14	-15	14
			175	-3	-2	2
			300	-3	-2	2
	140		35	-21	-20	20
	240		60	-20	-22	21
15	pelkkä polt- toaine G			0	0	

Polttoainetta G käytettiin myös testattaessa tavanomai-
semmin valmistettuja polyalfaolefiineja.

20

Esimerkiksi:

25

R = polyalfatetradekeeni
S = polyalfaheksadekeeni
T = polyalfafoktadekeeni
U = polyalfaeikosaani

30

CFPP- ja WAT-tuloksia näille aineille voidaan verrata
tämän keksinnön mukaisesti valmistetuilla polymeereilla
saatuihin tuloksiin:

Juoksevuuden parantaja K						
	ppm	R ppm	S ppm	T ppm	U ppm	A CFPP(°C)
5		175				-2
		300				0
	140	35				17
	240	65				17
			175			1
10			300			2
	140		35			17
	240		65			19
				175		-1
				300		0
15	140			65		13
	240			35		14
					175	0
					300	-2
	140				35	13
20	240				65	14
DSC-asetukset:						
25						2°C/min jäähdytysnopeus
						20 µV fsd (skaalan leveys)
						paloöljy vertailuaineena
						25 µl:n näyte
						jäähdytys +20°C:sta -20°C:een
30	pelkkä polt-					
	toaine					-0,6
	300 ppm P					-6,5 5,9
	300 ppm Q					-4,7 4,1
	300 ppm R					-0,1 -0,5
35	300 ppm S					-3,4 2,8
	300 ppm T					-0,3 -0,3
	300 ppm U					-0,6 0,0

WAT°CWAT°C

Yleisesti ottaen saadut tulokset ovat parempia kuin jo tunnetuilla lisäaineilla X, Y ja Z saadut esimerkin 1 mukaisesti.

5

Esimerkki 4

Esimerkin 1 polttoaineeseen G lisättiin kahta styreenimaleaattikopolyymeeriä M ja N erilaisina väkevyyksinä, kuten oli lisätty juoksevuuden parantajaa K. Kopolymeeri M oli styreenin ja n-dekyyli,n-oktadekyylimaleaatin ekvimolaarisen seoksen kopolymeeri, ja kopolymeeri N oli styreenin ja n-dodekyyli,n-heksadekyylimaleaatin ekvimolaarisen seoksen kopolymeeri.

15

Kokeina olivat CFPP ja DSC.

Tulokset olivat:

20

Polttoaine G

	Juoksevuuden parantaja K	M	N	CFPP(°C)	Δ CFPP(°C)
	ppm	ppm	ppm		
25		175		-2 -2	2
		300		-4 -5	4
	140	35		-17 -17	17
	240	60		-20 -19	19
30			175	-1 0	0
			300	-1 -3	2
	140		35	-17 -17	17
	240		60	-19 -20	19
	pelkkä polt-				
	toaine G			0 -1	
35					

Polttoainetta G käytettiin myös testaamaan perinteisemmin valmistettuja styreeni-maleaattikopolymeereja. Esimerkiksi

- 5 V = styreeni-di-n-dekyylimaleaattikopolymeeri
 W = styreeni-di-n-dodekyylimaleaattikopolymeeri
 X = styreeni-di-n-tetradekyylimaleaattikopolymeeri
 Y = styreeni-di-n-heksadekyylimaleaattikopolymeeri
 Z = styreeni-di-n-oktadekyylimaleaattikopolymeeri

10

- 15 Δ CFPP- ja ΔWAT-kokeiden tuloksia voidaan verrata kopolymeereilla M ja N saatuihin tuloksiin. Voidaan havaita, että yleensä paras tulosten yhdistelmä saadaan tämän keksinnön kopolymeereilla.

	Juoksevuuden paranta taja K	V ppm	W ppm	X ppm	Y ppm	Z ppm	Δ CFPP ($^{\circ}\text{C}$)
--	-----------------------------------	----------	----------	----------	----------	----------	---

5		300					0
	240	60					11
			300				0
	240		60				11
10				300			-1
	240			60			14
					300		6
	240				60		16
						300	1
	240					60	6

15

DSC-asetukset: $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jäähdytysnopeus
 $20\ \mu\text{V}$ fsd (skaalan leveys)
 paloöljy vertailuaineena
 $25\ \mu\text{l}$:n näyte
 jäähdytys $+20^{\circ}\text{C}$:sta -20°C :een

20

		<u>WAT</u> $^{\circ}\text{C}$	<u>WAT</u> $^{\circ}\text{C}$
25	polttoaine G		
	pelkästään	-0,7	
	300 ppm M	-3,2	2,5
	300 ppm N	-0,8	0,1
	300 ppm V	-0,6	-0,1
	300 ppm W	-0,4	-0,3
30	300 ppm X	-0,2	-0,5
	300 ppm Y	-3,7	3,0
	300 ppm Z	-5,5	4,8

35

Yleisesti ottaen tulokset ovat parempia kuin jo tunnetuilla lisäaineilla X, Y ja Z saadut, kuten esimerkki 1 osoittaa.

Patenttivaatimukset

1. Koostumus, joka käsittää polttoaineöljyn keski-
keen, joka kiehuu välillä 120-500°C, ja 0,0001-0,5 pai-
no-% polttoaineöljyn painosta lisäaineseosta, joka kä-
sittää

A) valuvuutta edistävän lisäaineen, joka on valittu
seuraavista:

(i) polyoksyalkyleeniesteri, -eetteri, -esteri/-eette-
ri, -amidi/-esteri tai niiden seos, jonka molekyylipaino
on 600-5000,

(ii) eteeni/tyydyttämätön esterikopolymeeri,

(iii) polaarin yhdiste, joko ioninen tai ei-ioninen,
joka kykenee polttoaineessa toimimaan vahan kidekasvun
estäjänä, ja

B) samenenemispisteen alentajan, joka käsittää kampapo-
lymeerin, jonka runkopolymeeristä ulkonee alkyylisivu-
ketjuja,

tunnettu siitä, että kampapolymeerissa B:

(a) alkyylisivuketjut muodostuvat

i. ensimmäisestä ryhmästä, jonka keskimääräinen ket-
junpituus on ainakin 10 hiiliatomia,

ii. toisesta ryhmästä, jonka sivuketjuissa on keski-
määrin ainakin 5 hiiliatomia enemmän kuin ensimmäisessä
ryhmässä,

iii. valinnaisesta kolmannesta ryhmästä, jonka sivuket-
juissa on keskimäärin ainakin 8 hiiliatomia, edellyttä-
en, että kaikki kolme ryhmää eroavat toisistaan ainakin
5 hiiliatomilla,

iv. valinnaisen spacer-ryhmän,

(b) jolloin alkyylisivuketjut ovat n-alkyylejää tai
substituoituja aryylejää tai sisältävät korkeintaan yhden
metyylihaaran alkyyliryhmää kohden.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu**
sitä, että polymeeri saadaan monomeereista, joissa on
oleellisesti vain kolme alkyyliryhmää, ja keskimääräisen
alkyyliryhmän ketjun pituus on pisimmän ja lyhyimmän
ketjun pituuksien keskiarvo.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että mainituissa alkyyliryhmissä on 10-22 hiiliatomia ja ne ovat edullisesti n-alkyyliryhmiä.

5 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino on välillä 1000 - 500 000 geeli-permeaatiokromatografialla mitattuna.

10 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polymeeri B on mainitun dikarboksyylihappoesterin kopolymeeri, joka sisältää 0-75 paino-% alfa-olefiinia tai muuta tyydyttämätöntä esteriä.

15 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että polymeeri B on di-n-alkyylifumaraatin homopolymeeri tai sen ja vinyyliaasetatin kopolymeeri.

20 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymeeri sisältää 60-0 mooli-% vinyyliaasetattia.

25 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että lisäaine A käsittää eteenivinyyliaasetattikopolymeerin.

30 9. Konsentraatti, **tunnettu** siitä, että se sisältää 10-80 paino-% liuotinta ja 20-80 paino-% jonkin patenttivaatimuksen 1-89 mukasita koostumusta.

35 10. Samenemispistettä alentavan aineen **käyttö** polttoaineöljyssä yhdessä sellaisen juoksevuutta parantavan lisäaineen A kanssa, joka on valittu seuraavista:

(a) polyoksiaalkyleeniesteri, -eetteri, -esteri/-eetteri, -amidi/-esteri tai niiden seos, jonka molekyylipaino on 600-5000, tai

(b) etyleeni/tyydyttämätön esterikopolymeeri, tai
 (c) vahan kidekasvua estävä aine, joka käsittää polaa-

risen orgaanisen tyypiyhdisteen,
 jolloin samenumismipistettä alentava aine on kampapolymee-

5

ri B, jossa on runkoon kiinnittyneitä alkyylisivuketju-

ja,
 jolloin kampapolymeerissa B

(a) alkyylisivuketjut muodostuvat

10

i. ensimmäisestä ryhmästä, jonka keskimääräinen ket-

junpituus on ainakin 10 hiiliatomia,
 ii. toisesta ryhmästä, jonka sivuketjuissa on keski-

määrin ainakin 5 hiiliatomia enemmän kuin ensimmäisessä
 ryhmässä,
 iii. valinnaisesta kolmannesta ryhmästä, jonka sivuket-

15

juissa on keskimäärin ainakin 8 hiiliatomia, edellyttä-

en, että kaikki ryhmät eroavat toisistaan ainakin 5 hii-
 liatomilla,
 iv. mahdollisesta spacer-ryhmästä,

20

(b) jolloin alkyylisivuketjut ovat n-alkyyilejä tai
 substituoituja aryyilejä eivätkä sisällä enempää kuin
 yhden metyylihaaran alkyyliryhmää kohden.

25

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen käyttö, **tunnettu**
 siitä, että mainittu kampapolymeeri B on jonkin patent-
 tivaatimuksen 2-7 mukainen.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen käyttö, **tunnettu**
 siitä, että mainittu juoksevuutta parantava aine A kä-
 sittää eteenivinyyliasettaattikopolymeerin.

TUTKIMUSRAPORTTI[illegible]

[illegible]