



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 164109

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁸ C 10 L 1/22, C 08 F 8/32

(21) Patentsøknad nr. **831997**

(22) Inngivelsesdag 02.06.83

(24) Løpedag 02.06.83

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 05.12.83

(44) Utlegningsdag 21.05.90

(71)(73) Søker/Patenthaver **INSTITUTE FRANCAIS DU PETROLE,**
4 Avenue de Bois-Préau, F-92502 Reuil-Malmaison,
ELF FRANCE,
137 Rue de l'Université,
F-75007 Paris,FR.

(72) Oppfinner **JACQUES GARAPON, Lyon,**
BERNARD SILLION, Rocquencourt,
BERNARD DAMIN, Oullins,
ROBERT LEGER, Grigny,FR.

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

(30) Prioritet begjært 04.06.82, FR, nr. 8209908.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **POLYMERMATERIALE SOM ER ANVENDELIG SOM ADDITIV
FOR NEDSETTELSE AV TÅKEPUNKTET TIL MIDTDESTILLATER:**

(57) Sammendrag

Kopolymerer med nitrogengrupper anvendes som additiver for nedsettelse av tåkepunktet og forbedring av filterbarhetsgrensetemperaturen og hellepunktet til midt-destillater, f.eks. gassoljer. De oppnås ved omsetning av en forbindelse som har en primær amingruppe med en kopolymer som omfatter 15-40% av gjentagende enheter som stammer fra et lineært α -olefin, 20-70% gjentagende enheter som stammer fra en α, β -umettet dikarboksyreforbindelse og 15-45% av gjentagende enheter som stammer fra en alkylester av umettet monokarboksylsyre.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patentsøknad, publ.nr. 2065676,
USA (US) patent nr. 4160739.

Oppfinnelsen vedrører et polymermateriale som er anvendelig som additiv for nedsettelse av tåkepunktet for hydrokarbon-midtdestillater (brenseloljer, gassoljer), så vel som fremstilling og anvendelse av et slikt polymermateriale.

De oljedestillater som oppfinnelsen vedrører, består av midtdestillater (brenselolje, gassolje) som destillerer i området (ASTM standard D 86-67) fra 150 til 450°C. De gassoljer som oppfinnelsen mer spesielt vedrører, er slike som destillerer i området fra en begynnelsestemperatur mellom 160 og 190°C til en sluttemperatur mellom 350 og 390°C.

En lang rekke produkter som er tilgjengelige på markedet anbefales for forbedring av grensefiltrerbarhetstemperaturen og hellepunktet for oljesnitt med høyt paraffinnhold, så som:

- polymerer prinsipielt dannet av langkjedede olefiner
- kopolymerer prinsipielt dannet av α -olefiner
- etylen/vinylacetat-kopolymerer
- N-acylaminoetylestere av syreholdige polymerer, eller
- halogenforbindelser.

Disse produkter virker på krystallisasjons-kinetiske fenomener og modifiserer krystallstørrelsen, hvorved det gjøres mulig å anvende suspensjonen ved lavere temperatur uten tilstopping av rørledninger og filtere. De ovennevnte produkter endrer ikke temperaturen som de første paraffinkrystaller blir synlige ved. Faktisk er det hittil blitt ansett at denne temperatur var avhengig av molekylvekten og sammensetningen av paraffinene og av løsningsmidlets natur.

Nedsettelsen av tåkepunktet til midtdestillater (spesielt gassoljer) ved hjelp av et additiv ville være av spesiell interesse i raffineringsindustrien siden det da ville bli mulig, uten å endre destillasjons-flytskjemaet, å oppfylle spesifikasjonene som nå utvikles med større seriøsitet.

Det er nå oppdaget at visse kjemiske forbindelser som defineres i det følgende har den egenskap, når de settes til midtdestillater, å begrense opptreden av de første paraffinkrystaller til en temperatur som er lavere enn den som de ville fremtre ved i fravær av slike additiver. Denne egenskap er mer uventet da den opprettholdes etter flere oppvarmnings- og avkjølingssykluser, og dens mekanisme er hittil ikke blitt forklart.

Denne kategori av kjemiske produkter har også effekt på andre egenskaper ved midtdestillatene (spesielt gassoljer) ved å modifisere oppførselen til mediet som inneholder de utfelte paraffiner.

Således har de forbindelser som anbefales i henhold til foreliggende oppfinnelse en vesentlig virkning på filtrerbarhetsgrensetemperaturen og hellepunktet.

Når paraffinkrystallene, hvis dannelse resulterer fra avkjøling, har vist seg, har de naturlig tilbøyelighet til å samle seg ved hjelp av gravitasjon i bunndelen. Dette fenomen, generelt kalt sedimentasjon, resulterer i tilstopping av rørledningene og filterne og er skadelig for den bekvemme bruk av midtdestillatene, spesielt av gassoljene. De kjemiske forbindelser som anbefales i henhold til oppfinnelsen har evne til i vesentlig grad å senke sedimentasjonsraten til de paraffiner som dannes ved avkjøling av gassoljer eller andre midtdestillater.

Endelig medfører de produkter som anbefales på grunn av de ovennevnte egenskaper, antikorrosjonsegenskaper på metall-overflater når de settes til gassoljer og midtdestillater.

Polymermaterialet i henhold til oppfinnelsen har en antallsmidlere molekylvekt på 1.000 til 10.000, oppnådd ved kondensering av en eller flere forbindelser som har en primær amingruppe, som definert i det følgende, med en kopolymer som omfatter:

- (A) - gjentakende enheter av minst ett lineært α -olefin
- (B) - gjentakende enheter som stammer fra minst én α, β -umettet dikarboksyلفorbindelse, f.eks. en disyre, lett-alkyldiester eller et anhydrid; og
- (C) - gjentakende enheter av minst én alkylester av umettet monokarboksylysyre.

Mer spesielt omfatter de angjeldende kopolymerer en andel av 15-40 mol% av gjentakende enheter som stammer fra α -olefiner, 20-70 mol% av gjentakende enheter som stammer fra umettede α, β -dikarboksyلفorbindelser og 15-40 mol% gjentakende enheter som stammer fra en alkylester av en umettet monokarboksylysyre. Det henvises forøvrig til krav 1.

De lineære α -olefiner som utgjør del av polymermaterialet omfatter minst 16 karbonatomer. De består fordelaktig av blandinger av lineære α -olefiner som har 20-24 karbonatomer, 24-28 karbontomer, eller av snitt som inneholder ca.

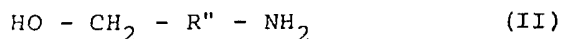
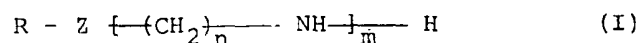
20 vekt% α -olefiner med høyst 28 karbonatomer og ca. 80% α -olefiner med 30 karbonatomer eller mer. I de fleste tilfeller har det lineære α -olefin 16-30 karbonatomer.

De α, β -umettete dikarboksyloforbindelser som utgjør del av kopolymerproduktet er mer spesielt dikarboksylsyrer, f.eks. maleinsyre eller alkylmaleinsyrer, f.eks. metylmaleinsyre (eller sitrakonsyre).

Disse forbindelser kan også bestå av alkyl-diestere av disse dikarboksylsyrer, spesielt metyl-, etyl- eller propyl-diesterne, eller endog av de anhydrider som tilsvarende disse dikarboksylsyrer. For oppfinnelsens formål foretrekkes anhydrider, mer spesielt maleinsyreanhydrid.

Alkylesterne av umettete monokarboksylsyrer er mer spesielt alkylakrylatene og -metakrylatene med 4-30 karbonatomer i alkylgruppen, f.eks. butyl-, etylheksyl-, decyl-, dodecyl-, hekсадecyl-, oktadecyl- og eikosyl-akrylater. De omfatter også akrylatene og metakrylatene av industrielle alkoholsnitt som, som gjennomsnitt, inneholder 12 karbonatomer (laurylakrylat og -metakrylat) eller 18 karbonatomer (stearylakrylat eller -metakrylat), så vel som tyngre alkoholsnitt, med et høyt innhold av alkoholer med 20 eller 22 karbonatomer.

Den forbindelse med primær amingruppe som kondenseres med de ovenfor beskrevne kopolymer for dannelselse av additivene i henhold til oppfinnelsen kan tilsvare en av de to følgende generelle formler:



I formel (I) er R et mettet alifatisk enverdig radikal som omfatter 1-30 karbonatomer.

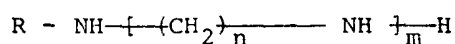
Z, kan, alt etter omstendighetene, være et oksygenatom eller en toverdig gruppe - NH - eller - NR' -, idet R' er et enverdig, fortrinnsvis lineært, alifatisk radikal som omfatter 1-30 karbonatomer, fortrinnsvis 12-24 karbonatomer, n er et helt tall fra 2 til 4 og m er enten 0 når Z er NH eller et helt tall fra 1 til 4 i hvert tilfelle.

Forbindelsene av formel (I) ovenfor kan bestå av primære aminer av formel R-NH_2 (i dette tilfelle er Z i formel (I) en - NH - gruppe og N er 0).

Fortrinnsvis er radikalet R lineært og har 12-24 karbon-atomer. Spesifikke eksempler på disse aminer er:

dodecylamin, tetradecylamin, heksadecylamin, oktadecylamin, eikosylamin og dokosylamin.

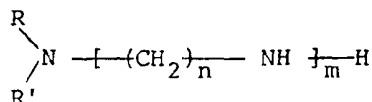
Forbindelsene av formel (I) kan også bestå av polyaminer som stammer fra mettede alifatiske aminer og har følgende formel:



tilsvarende den generelle formel (I) hvor Z er en - NH - gruppe, m kan variere fra 1 til 4 og n fra 2 til 4, idet dens foretrukne verdi er 3.

Fortrinnsvis er radikalet R lineært og har 12-24 karbon-atomer. Spesifikke forbindelser er N-dodecyl-1,3-diaminopropan, N-tetradecyl-1,3-diaminopropan, N-heksadecyl-1,3-diaminopropan, N-oktadecyl-1,3-diaminopropan, N-eikosyl-1,3-diaminopropan, N-dokosyl-1,3-diaminopropan, N-heksadecyldipropylentriamin, N-oktadecyl-dipropylentriamin, N-eikosyldipropylentriamin og N-dokosyldipropylentriamin.

Forbindelser av formel (I) kan også bestå av polyaminer med formelen:

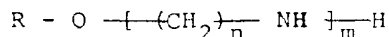


tilsvarende den generelle formel (I) hvor Z er - NR' - og hvor R og R', like eller forskjellige, hver er et alkylradikal med 1-24 og fortrinnsvis 8-24 karbonatomer, idet R og R' sammen fortrinnsvis har 16-32 karbonatomer, n varierer fra 2 til 4 og m fra 1 til 4.

Spesifikke forbindelser er N,N-dietyl-1,2-diaminoetan, N,N-diisopropyl-1,2-diaminoetan, N,N-dibutyl-1,2-diaminoetan, N,N-dietyl-1,4-diaminobutan, N,N-dimetyl-1,3-diaminopropan, N,N-dietyl-1,3-diaminopropan, N,N-dioktyl-1,3-diaminopropan, N,N-didecyl-1,3-diaminopropan, N,N-didodecyl-1,3-diaminopropan, N,N-ditetradecyl-1,3-diaminopropan, N,N-diheksadecyl-1,3-diaminopropan, N,N-dioktadecyl-1,3-diaminopropan, N,N-didodecyl-dipropylentriamin, N,N-ditetradecyldipropylentriamin, N,N-diheksadecyldipropylentriamin og N,N-dioktadecyldipropylentriamin.

Endelig kan forbindelsene av formel (I) i henhold til

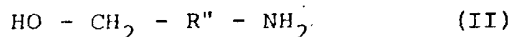
oppfinnelsen bestå av eter-aminer, som mer spesielt tilsvarende følgende generelle formel:



tilsvarende den generelle formel (I) hvor Z er et oksygenatom, radikalet R fortrinnsvis har 12-24 karbonatomer, m er et helt tall fra 1 til 4 og n et helt tall fra 2 til 4, fortrinnsvis 2 eller 3.

Typiske spesifikke eter-aminforbindelser er: 2-metoksyetylamin, 3-metoksypropylamin, 4-metoksybutylamin, 3-etoksypropylamin, 3-oktyloksypropylamin, 3-decyloksypropylamin, 3-heksadecyloksypropylamin, 3-eiksyloksypropylamin, 3-doksyloksypropylamin, N-(3-oktyloksypropyl)-1,3-diaminopropan, N-(3-decyloksypropyl)-1,3-diaminopropan, (2,4,6-trimetyldecyl)-3-oksypropylamin og N-[(2,4,6-trimetyldecyl)-3-oksypropyl]-1,3-diaminopropan.

Forbindelsen med en primær amingruppe som inngår i fremstilling av additivene i henhold til oppfinnelsen kan også bestå av en aminoalkohol av formel (II):



hvor R'' er et toverdig mettet alifatisk radikal, lineært eller forgrenet, fortrinnsvis lineært, med 1-18 karbonatomer.

Spesifikke eksempler er:

monoetanolamin, 1-amino-3-propanol, 1-amino-4-butanol, 1-amino-5-pentanol, 1-amino-6-heksanol, 1-amino-7-heptanol, 1-amino-8-oktanol, 1-amino-10-dekanol, 1-amino-11-undekanol, 1-amino-13-tridekanol, 1-amino-14-tetradekanol, 1-amino-16-heksadekanol, 2-amino-2-metyl-1-propanol, 2-amino-1-butanol og 2-amino-1-pentanol.

Det må forstås at uten å avvike fra oppfinnelsens ramme er det mulig å gjøre bruk av en eller flere forbindelser som tilsvarende formel (I) og en eller flere forbindelser som tilsvarende formel (II);

Fremstillingen av additivene i henhold til oppfinnelsen utføres generelt i to trinn: et første trinn for fremstilling av terpolymerene og et annet trinn for samtidig utførelse av kondensering av forbindelsen av formel (I) og/eller (II).

Terpolymerene kan i første trinn fremstilles i henhold til konvensjonelle teknikker for radikalpåskyndet polymerisasjon,

f.eks. i nærvær av en initiator av azobisisobutyronitril- eller peroksydtype, oppløst i et hydrokarbonløsningsmiddel som f.eks. cykloheksan, isooktan, dodekan, benzen, toluen, xylen, diisopropylbenzen eller endog tetrahydrofuran eller dioksan.

Hydrokarbonsnitt med relativt høyt kokepunkt, f.eks. et kerosen eller en gassolje, vil fordelaktig bli anvendt.

Løsningsmidlet vil, som en generell regel, bli anvendt i en slik mengde at tørrstoffinnholdet vil være 25-70%, fortrinnsvis ca. 60%.

Kopolymerisasjonen utføres, i nærvær av radikalinitiatoren, ved en temperatur på 70-200°C, fortrinnsvis 80-130°C.

Under driftsbetingelsene kan reaksjonen vare fra 2 til 14 timer. Det oppnås en kopolymerløsning i form av en viskøs væske med blekgul farve.

I et annet trinn kondenseres forbindelsen av formel (I) eller (II) med kopolymeren som ble dannet i første trinn, på konvensjonell måte. Til kopolymerløsningen som er oppnådd som beskrevet ovenfor, tilsettes i de fleste tilfeller forbindelsen av formel (I) eller (II) i en molandel som tilsvarende i alt vesentlig andelen av umettet disyre, diester eller anhydrid som inngår i kopolymerfremstillingen. Denne andel kan f.eks. være fra 0,9 til 1,1 mol av forbindelse (I) eller (II) pr. mol dikarboksyلفorbindelse.

Forbindelsen av formel (I) kan også være i underskudd i større utstrekning, f.eks. i så lav andel som 0,5 mol pr. mol dikarboksyلفorbindelse som inngår i polymeren.

Reaksjonen utføres ved oppvarming av blandingen til en temperatur på 75-130°C, fortrinnsvis mellom 80 og 100°C, idet reaksjonstiden ligger mellom 1 og 6 timer, idet en 2 timers periode vanligvis er tilstrekkelig. Omsetningen av produktene av formel (I) eller (II) med de gjentakende enheter (B) av kopolymeren resulterer i dannelsen av imidgrupper (suksinimider). Denne reaksjon ledsages av dannelsen av vann eller alkohol, i henhold til typen av dikarboksyلف-gjentagende enhet (B) (disyre, anhydrid eller diester). Om så ønskes, kan de dannede flyktige produkter bli tappet ut fra reaksjonsblandingen, enten ved avdrivning med en inert gass, f.eks. nitrogen, eller ved azeotropisk destillasjon med det valgte løsningsmiddel.

En annen spesiell måte å syntetisere additiver i henhold til oppfinnelsen på består i visse tilfeller av å utføre en

radikalpåskyndet kopolymerisasjon av en eller flere alkylestere av umettede monokarboksytsyrer med en blanding av α -olefiner og N-substituerte maleimider, idet sistnevnte oppnås fra en tidligere omsetning av forbindelser av formel (I) eller (II) med maleinsyreanhydrid eller et av dets ovennevnte derivater.

Additivene oppnås i form av en løsning i det utvalgte løsningsmiddel og kan anvendes enten direkte som sådant i olje-midtdestillater (spesielt gassoljene) hvis tåkepunkt skal forbedres.

Selv om mekanismen ved innvirkningen av disse additiver på temperaturen som paraffinkrystallene viser seg ved i midtdestillatene ikke ennå er blitt helt klarlagt, er det observert en vesentlig forbedring av tåkepunktet for midtdestillater som behandles med disse additiver, for additivkonsentrasjoner f.eks. fra 0,001 til 1 vekt% og, fortrinnsvis, fra 0,01 til 0,2%. Senkning av tåkepunktet kan f.eks. nå 5°C eller mer.

Det er bemerkelsesverdig å observere at additivene i henhold til oppfinnelsen, i tillegg til sin effektivitet med hensyn til å forbedre tåkepunktet for midtdestillater, har de ytterligere egenskaper som går ut på å inhibere sedimentering av midtdestillatene i ro, og forbedre filtrerbarhetsgrensetemperaturen og flyttemperaturen og å inhibere korrosjon på metall-overflatene som kommer i kontakt med destillatene.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

a) En reaktor utstyrt med røresystem, kjøler og inertgasstilførsel mates med 73,5 g (0,75 mol) maleinsyreanhydrid, deretter med 182 g (0,5 mol) av et α -olefinsnitt som omfatter ca. 1% C_{22} -olefin, 30% C_{24} -olefin, 39% C_{26} -olefin, 20% C_{28} -olefin og 10% C_{30} -olefin med en ekstra mengde av 200 ml løsningsmiddel dannet fra et oljesnitt som destillerer mellom 120 og 250°C. Reaktorinnholdet bringes til 80°C under røring i 1 time, og deretter tilsettes 92 g (0,5 mol) 2-etylheksylakrylat og 2,5 g benzoylperoksyd langsomt og samtidig.

Oppvarming av hele blandingen fortsettes i 12 timer ved 80°C, hvorved det fremkommer en løsning av terpolymeren i form av en viskøs, blekgul væske.

b) Til denne løsning, i samme reaktor, tilsettes videre 210 g (tilsvarende 0,75 molekvivalent av primært amin) av et snitt av primære fettaminer hvis alkylkjeder i gjennomsnitt omfatter 1% C₁₄, 28% C₁₆ og 71% C₁₈; 150 ml av løsningsmidlet som er beskrevet under a) tilsettes deretter for oppnåelse av et tørrstoffinnhold på ca. 60%. Etter 2 timers oppvarming ved 90°C oppnås en viskøs, blekgul løsning hvis infrarød-spektrum viser nærvær av imid-bånd.

Denne løsning, justert med det samme løsningsmiddel til et tørrstoffinnhold på 50% danner "morløsningen" til additiv I.

EKSEMPLER 2 TIL 7

En terpolymer ihenhold til eksempel 1a) fremstilles, og forskjellige porsjoner av denne utsettes for kondensering med forbindelser som har primære amingrupper, idet operasjonsbetingelsene er som beskrevet i 1b) og molandelene er de samme som i eksempel 1.

EKSEMPEL 2

Terpolymeren som ble fremstilt i overensstemmelse med 1a) kondenseres med et snitt av primære fettaminer hvis alkylkjeder omfatter ca.: 1% C₁₄, 5% C₁₆, 42% C₁₈, 12% C₂₀ og 40% C₂₂. En løsning av additiv II oppnås således.

EKSEMPEL 3

Det N-alkyl-1,3-diaminopropan-snitt som ble anvendt i dette eksempel for kondensering med terpolymerforbindelsen som ble fremstilt i henhold til 1a), dannes av aminer hvis alkylkjeder i gjennomsnitt omfatter 1% C₁₄, 28% C₁₆ og 71% C₁₈. Det oppnådde produkt er additiv III.

EKSEMPEL 4

Kondensasjonsmidlet som anvendes sammen med terpolymer 1a) er et snitt av N-alkyl-1,3-diaminopropan hvis alkylkjeder omfatter ca. 1% C₁₄, 5% C₁₆, 42% C₁₈, 12% C₂₀ og 40% C₂₂. Det oppnådde produkt er additiv IV.

EKSEMPEL 5

Terpolymeren oppnådd i 1a) kondenseres med 1-amino-6-heksanol. Det oppnådde produkt utgjør additiv V.

EKSEMPEL 6

Snittet av fettaminer som ble anvendt i eksempel 1b) erstattes med en ekvimolekylær mengde av N-[3-(2,4,6-trimetyldecyl)oksypropyl]-1,3-diaminopropan. Det oppnådde produkt utgjør additiv VI.

EKSEMPEL 7

Snittet av fettaminer som ble anvendt i eksempel 1b) erstattes med en ekvimolekylær mengde av N,N-didodecyl-1,3-diaminopropan. Det oppnådde kondensasjonsprodukt utgjør additiv VII.

EKSEMPLE 8 OG 9

I overensstemmelse med driftsbetingelsene som er beskrevet i 1a) fremstilles to terpolymerer som avviker fra den som ble fremstilt i 1a) i kraft av α -olefinsnittet. Disse to nye kopolymerer kondenseres med det samme fettaminsnitt som i eksempel 1b) under de samme driftsbetingelser som i 1b).

EKSEMPEL 8

Det α -olefinsnitt som ble anvendt for fremstilling av den nye terpolymer omfatter ca. 1% C_{18} -olefin, 49% C_{20} -olefin, 42% C_{22} -olefin og 8% C_{24} -olefin. Etter kondensering av det aminsnitt som er beskrevet i 1b) oppnås additiv VIII.

EKSEMPEL 9

Det olefinsnitt som ble anvendt for fremstilling av terpolymeren inneholder ca. 22% olefiner med et antall karbonatomer på høyst 28 og 78% olefiner med et antall karbonatomer på minst 30. Kondensasjonsproduktet av denne kopolymer med aminsnittet som er beskrevet i 1b) utgjør additiv IX.

EKSEMPLE 10 TIL 13

Ved anvendelse av driftsbetingelsene fra 1a) oppnås ter-

polymerer som er forskjellige fra dem som er oppnådd i 1a) ved utvelgelse av typen og eventuelt molandelen av akrylsyremonomeren.

Disse nye kopolymerer kondenseres med det sammeaminsnitt som ble anvendt i 1b) under de samme driftsbetingelser og med de samme molforhold.

EKSEMPEL 10

Terpolymeren fremstilles ved anvendelse av en mengde som er ekvivalent med 0,25 mol av et langkjedet alkoholakrylatsnitt, omfattende ca. 7% C_{18} -alkohol, 58% C_{20} -, 30% C_{22} - og 3% C_{24} -alkohol. Etter kondenseringen i henhold til 1b) oppnås additiv X.

EKSEMPEL 11

0,5 mol butylakrylat anvendes for fremstilling av terpolymeren; et lett overtrykk av inertgassen opprettholdes under polymerisasjonen for å forhindre fordampning av butylakrylat. Aminkondensasjonen i henhold til 1b) gir additiv XI.

EKSEMPEL 12

Terpolymeren fremstilles ved å gjøre bruk av, idet alt annet er uendret, ekvivalenten til 0,5 mol av et snitt av forskjellige alkoholmetakrylater som i gjennomsnitt inneholder 2% C_{14} -alkohol, 51% C_{16} -, 30% C_{18} -, 14% C_{20} - og 3% C_{22} -alkohol. Aminkondensasjonen i henhold til 1b) gir additiv XII.

EKSEMPEL 13

Terpolymeren fremstilles ved å gjøre bruk av ekvivalenten til et halvt mol av et snitt av alkoholmetakrylater som har tilnærmet følgende sammensetning: 13% C_8 , 15% C_{10} , 28% C_{12} , 20% C_{14} , 14% C_{16} og 7% C_{18} . Ved kondensering av denne nye terpolymer med snitt av aminer som ble anvendt i 1b) under driftsbetingelsene fra 1b), oppnås additiv XIII.

De ovenfor beskrevne additiver oppnås som en løsning i et oljesnitt som destillerer mellom 120 og 250°C. Deres konsentrasjon i nevnte løsning justeres generelt til 50% tørrstoff; de oppnådde løsninger er "morløsningene" til disse additiver, hvis aktivitet testes ved innføring av en andel av 0,1 vekt%

derav til gassolje, bestående av to gassoljer fra ARAMCO, i det følgende betegnet som G_1 og G_2 . Karakteristikkene for disse snitt er angitt i Tabell I nedenfor.

TABELL I

	ASTM-DESTILLASJON		% DESTILLERT VED	VOLUMVEKT VED
	IP (°C)	FP (°C)	350°C	15°C (kg/l)
G_1	181	382	89	0,846
G_2	186	385	87	0,847

IP = begynnelseskokepunkt

FP = sluttkokepunkt

For hvert av de således dannede produkter er det dannet to bestemmelser:

- tåkepunktet i henhold til metoden AFNOR T 60-105, og
- hellepunktet i henhold til metoden AFNOR T 60-105.

Resultatene fra disse bestemmelser er registrert i følgende tabell:

TABELL II

Additiver	Tåkepunkt (°C)		Hellepunkt (°C)	
	G ₁	G ₂	G ₁	G ₂
Intet	+2	+6	-6	-3
0,1% I	-1	+1	-12	-12
0,1% II	0	+2	-9	-9
0,1% III	-1	+2	-12	-12
0,1% IV	0	+2	-12	-12
0,1% V	0	+3	-9	-9
0,1% VI	-1	+2	-12	-12
0,1% VII	-2	+1	-12	-9
0,1% VIII	-1	+2	-12	-12
0,1% IX	-1	+2	-12	-12
0,1% X	0	+2	-12	-9
0,1% XI	-1	+1	-12	-12
0,1% XII	-1	+1	-12	-12
0,1% XIII	-2	+1	-9	-9

EKSEMPEL 14

- a) - Det fremstilles en terpolymer, under de driftsbetingelser som er beskrevet i eksempel 1a), av:
- 49 g (0,5 mol) maleinsyreanhydrid
 - 148 g (ca. 0,5 mol) av et α -olefinsnitt omfattende 1% C_{18} α -olefin, 49% C_{20} α -olefin, 42% C_{22} α -olefin og 8% C_{24} α -olefin; og
 - 169 g (0,5 mol) stearylmetakrylat.
- b) - Den oppnådde terpolymer kondenseres, under de driftsbetingelser som er beskrevet i eksempel 1b), med 140 g (0,5 mol-ekv. av prim.-amin) av et snitt av primære fettaminer hvis alkylkjeder i gjennomsnitt omfatter 1% C_{14} , 28% C_{16} og 71% C_{18} .
- Den oppnådde løsning justeres til 50 vekt% tørrstoff ved hjelp av et løsningsmiddel som består av et oljesnitt som destillerer mellom 120 og 250°C. En "morløsning" for additiv XIV dannes således.

EKSEMPLER 15 TIL 18

Det fremstilles en terpolymer i henhold til driftsbetingelsene fra eksempel 14, og varierende deler av nevnte terpolymer utsettes for kondensasjon med forbindelser som har primære amingrupper, i overensstemmelse med den fremgangsmåte som er beskrevet i 1b) og ved å benytte molandelen fra eksempel 14b).

EKSEMPEL 15

Dette eksempel gjør bruk av et snitt av N-alkyl-1,3-diaminopropan sammensatt av aminer hvis alkylkjeder i gjennomsnitt omfatter 1% C_{14} , 28% C_{16} og 71% C_{18} . Denne operasjon resulterer i fremstilling av additiv XV.

EKSEMPEL 16

Terpolymeren kondenseres med 1-amino-11-undekanol. Additiv XVI oppnås.

EKSEMPEL 17

Terpolymeren kondenseres med 3-dokosyloksypropylamin, hvorved det fremkommer additiv XVII.

164109

14

EKSEMPEL 18

21.00.00.00.00

Den involverte forbindelse med primær amingruppe er N,N-dioktyl-1,3-diaminopropan. Reaksjonsproduktet gir additiv XVIII.

Aktiviteten til de additiver som ble oppnådd i eksempel 14 til 18 testes ved å innblande dem i tre gassoljesnitt, i det følgende betegnet G₃, G₄ og G₅, hvis karakteristikk er gjengitt i Tabell III.

TABELL III

	ASTM-destillasjon		% destillert ved 350°C	Volumvekt ved 15°C (kg/l)
	IP (°C)	FP (°C)		
G ₃	184	374	90	0,847
G ₄	205	375	87	0,848
G ₅	164	375	91	0,842

Additivene innføres i en konsentrasjon av 0,2 vekt% (og i ett tilfelle 0,1 vekt%) med hensyn til gassolje.

På de således dannede produkter måles verdiene tåkepunkt, filtrerbarhetsgrensetemperatur og hellepunkt, i henhold til metodene AFNOR T 60-105, M 07-042 og T 60-105.

Resultatene er samlet i Tabell IV nedenfor:

TABELL IV

Additiver	Tåkepunkt ($^{\circ}\text{C}$)			F.L.T. ($^{\circ}\text{C}$)			Hellepunkt ($^{\circ}\text{C}$)		
	G ₃	G ₄	G ₅	G ₃	G ₄	G ₅	G ₃	G ₄	G ₅
Intet	+3	+3	+4	0	-1	+2	-6	-6	-6
0,1% XIV	-	-2	-2	-	-6	-7	-	-12	-21
0,2% XIV	-3	-3	-3	-9	-9	-10	-21	-15	-21
0,2% XV	-2	-3	-3	-8	-8	-9	-18	-15	-21
0,2% XVI	-1	-2	-2	-6	-6	-7	-15	-15	-18
0,2% XVII	-1	-1	-1	-5	-5	-6	-15	-15	-18
0,2% XVIII	-1	-1	0	-4	-5	-6	-12	-12	-15

EKSEMPEL 19

Dette eksempel har til formål å teste antikorrosjonseffekten for additivet fra eksempel 1.

Produktet I er anvendt i de to ovenfor beskrevne gassoljer G₁ og G₂, i en konsentrasjon av 0,01 vekt%.

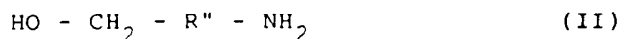
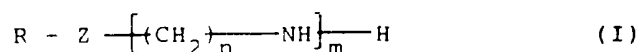
Korrosjonstesten består i å vurdere den korrosjon som induseres av syntetisk sjøvann på sylindriske prøvestykker av stål eller polert jern i henhold til standard ASTM D 665 modifisert som følger: temperatur 32,2 $^{\circ}\text{C}$ og testperiode 20 timer.

Med de to gassoljer G₁ og G₂ som ikke inneholder noen additiver utsettes teststykkene for rust på 100% av sin overflate, og med de to gassoljer som inneholder 0,01 vekt% additiv er teststykkene uendret med 0% rust.

P a t e n t k r a v

1. Polymermateriale, anvendelig som additiv for nedsettelse av tåkepunktet til midt-destillater, med en antallsmidlere molekylvekt på 1.000-10.000, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er en kopolymer som består i det vesentlige av:

- 15-40 mol% av gjentakende enheter (A) som stammer fra minst ett lineært α -olefin med minst 16 karbonatomer;
- 20-70 mol% imidiserte, gjentakende enheter (B) som stammer fra kondensering, før eller etter kopolymerisering, av minst én umettet α,β -dikarboksyylforbindelse i form av en disyre, en lavere-alkyl-diester eller et anhydrid, med minst én forbindelse som har én eneste primær amingruppe, som tilsvarer en av de generelle formler:



hvor R og R' hver er et enverdig, mettet alifatisk radikal med 1-30 karbonatomer; Z er O, NH eller NR'; n er et helt tall fra 2 til 4; m er 0 eller et helt tall fra 1 til 4 når Z er NH eller et helt tall fra 1-4 når Z er O eller NR''; og R'' er et toverdig, mettet alifatisk radikal med 1-18 karbonatomer; og

- 15-40 mol% gjentakende enheter (C) som stammer fra minst én alkylester av en umettet monokarboksyylsyre.

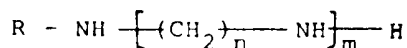
2. Polymermateriale som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det lineære α -olefin som de gjentakende enheter (A) stammer fra inneholder 16-30 karbonatomer.

3. Polymermateriale som angitt i et av kravene 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den umettede α,β -dikarboksyylforbindelse som de gjentakende enheter (B) stammer fra består av minst én malein- eller alkylmaleinsyre, en metyl-, etyl- eller propyl-diester av en slik syre eller et malein- eller alkylmaleinanhydrid.

4. Polymermateriale som angitt i et av kravene 1 til 3, karakterisert ved at alkylesteren av umettet monokarboksytsyre som de gjentakende enheter (C) stammer fra består av minst ett alkylakrylat eller -metakrylat som har 4-30 karbonatomer i alkylgruppen.

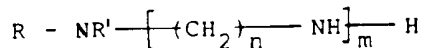
5. Polymermateriale som angitt i hvilket som helst av kravene 1 til 4, karakterisert ved at den forbindelse som har en amingruppe (I) består av minst ett lineært, primært amin som har 12-24 karbonatomer.

6. Polymermateriale som angitt i hvilket som helst av kravene 1 til 4, karakterisert ved at den forbindelse som har en amingruppe (I) består av minst ett polyamin med følgende formel:



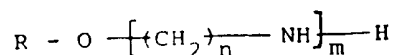
hvor R er et lineært alkylradikal med 12-24 karbonatomer, n er et helt tall på 2-4 og m et helt tall på 1-4.

7. Polymermateriale som angitt i hvilket som helst av kravene 1-4, karakterisert ved at den forbindelse som har en amingruppe (I) består av minst ett polyamin med følgende formel:



hvor R og R' hver er et lineært alkylradikal med 8-24 karbonatomer, R og R' sammen har 16-32 karbonatomer, n er et helt tall på 2-4 og m et helt tall på 1-4.

8. Polymermateriale som angitt i hvilket som helst av kravene 1 til 4, karakterisert ved at den forbindelse som har en amingruppe (I) består av minst ett eteramin med følgende formel:



hvor R er et alkylradikal med 12-24 karbonatomer, n er et helt tall på 2-4 og m et helt tall på 1-4.

9. Fremgangsmåte for fremstilling av et polymermateriale som angitt i et av kravene 1 til 8, k a r a k t e r i s e r t v e d radikalpåskyndet kopolymerisering av 15-40 mol% av minst ett lineært α -olefin, 20-70 mol% av minst én umettet α,β -dikarboksylyforbindelse som består av en disyre, en lett-alkyl-diester eller et anhydrid, og 15-40 mol% av minst en alkylester av en umettet monokarboksylsyre, fulgt av kondensering med den dannede kopolymer av minst én forbindelse med en primær amingruppe av formel (I) eller (II), i en andel på minst ca. 0,5 mol pr. mol av α,β -umettet dikarboksylyforbindelse som er involvert.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at ved den radikalpåskyndede kopolymerisering anvendes nevnte forbindelse med en primær amingruppe med formel (I) eller (II) i en mengde av 0,9 til 1,1 mol pr. mol av α,β -umettet dikarboksylysyreforbindelse som er involvert.

11. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1 til 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ved den radikalpåskyndede kopolymerisering anvendes minst én α,β -umettet dikarboksylysyreforbindelse og minst én alkylester av en umettet monokarboksylsyre, idet den α,β -umettede dikarboksylyforbindelse består av minst ett N-substituert imid oppnådd fra en tidligere omsetning av en α,β -umettet dikarboksylyforbindelse med minst én forbindelse som har en primær amingruppe av formel (I) eller (II).

12. Anvendelse av polymermateriale som angitt i krav 1 til 8, i en mengde av 0,001 til 1 vekt% som additiv i et midt-destillat som har et destillasjonsområde på 150-450°C, for senkning av tåkepunktet.

13. Anvendelse ifølge krav 12, idet midt-destillatet består av et gassoljesnitt som har et destillasjonsområde fra en begynnelsestemperatur på 160-190°C til en sluttemperatur på 350-390°C.

14. Anvendelse ifølge krav 12, idet andelen av det tåkepunkt-nedsettende polymermateriale er fra 0,01 til 0,2 vekt%.