

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

1

SOLICITUD DE

☐ Corrección de Error Material

☒ Modificación a una Solicitud

2

SOLICITANTE

Nombre **COGNIS DEUTSCHLAND GmbH & Co KG**
Dirección **Henkelstrasse 67**
Teléfono _____ Fax _____
E Mail _____
Domicilio **DUSSFLDORF ALEMANIA**

IDENTIFICACIÓN

CC ☐ NIT ☐
CE ☐ Otro ☐
Numero _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre **GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO**
Dirección **Cra 11ª No 94-78 Oficina 308
Bogota, D C , Colombia**
Telefono **6161948** Fax **6163976**
E Mail _____

IDENTIFICACIÓN

CC ☒ NIT ☐
CE ☐ Otro ☒
Numero **2878023** TP **5903**

4

Numero de Expediente 00 075759

5

Descripción de la corrección o modificación solicitada Que se inscriba el Cambio de Nombre de la sociedad **COGNIS DEUTSCHLAND GmbH**, domiciliada en Düsseldorf, Alemania, a **COGNIS DEUTSCHLAND GmbH & Co KG** domiciliada en Düsseldorf, Alemania, en la solicitud de patente referente a 'COMPOSICIONES PARA PREVENIR LA PRECIPITACION DE ASFALTENOS EN PETROLEO CRUDO, PROCEDIMIENTO PARA PREVENIR LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS SOLIDOS EN PETROLEO CRUDO Y EMPLEO DE LAS MISMAS', expediente No 00 075759

6

Comprobante de pago No 57.620 Fecha Julio 21 de 2004

7

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa
☒ El poder con que obro
☒ El documento de cambio de nombre respectivo

8

NOMBRE GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

FIRMA

CC. 2878023

TP 5903

2
7A
72

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO		
Radicacion	00075759 00000006	Folios 9
Fecha (AMD)	2004-07-22 16 35 35	
Tramite	002 PATENTES D	1 REGISTRO/ 329 COMPLETOS
Dependencia	0020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES	

MTT 900176080-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 04 - 57 620
FECHA JULIO 21 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PAGO	Gr PAGO
GUSTAVO MULLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	23286943	21/07/2004	87 000 00

***** CONCEPTO *****

CANT	DESCRIPTIVO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	87 000 00
		TOTAL	87 000 00

SON OCHENTA Y SIETE MIL PESOS

Ref 11131

RESPONSABLE _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

PODER GENERAL

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG

domiciliado en Henkelstrasse 67
40589 Dusseldorf Alemania

nombra a GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO y/o
LUIS PATINO LEYVA

domiciliados en Bogotá D.C.
Republica de Colombia con dirección Cra. 11A
No 94-76 - Of 308

de la misma ciudad como sus representantes con poder especial amplio y suficiente para recibir de las oficinas y autoridades Colombianas administrativas judiciales o de policía en primera o segunda instancia la obtención de Patentes de Invención Registro de Marcas de Modelos y de Dibujos Industriales de Nombres Comerciales y Enseñas lo mismo que traspasos extensiones renovaciones cambios de nombre registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado elevar solicitudes formular descripciones enmiendas protestas declaraciones apelaciones y reclamos solicitar la aplicación de medidas cautelares aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona abonar todos los impuestos cuotas y pagos determinados por la ley recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo llenar cualesquiera otros requisitos desistir y tomar en fin todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que inter vengan como demandantes o como demandados con todas las demás facultades legales necesarias Este poder comprende además las facultades de recibir desistir transigir comprometer sustituir revocar sustituciones recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales

Dado y firmado en

Sello de la firma

GENERALVOLLMACHT

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG

wohnhaft in Henkelstrasse 67
40589 Dusseldorf Deutschland

bestellt GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO and/or
LUIS PATINO LEYVA

wohnhaft in Bogotá D.C.
Republik Kolumbien Cra. 11A No. 94-76
Of. 308

dortselbst als seine Repräsentanten mit der speziellen ausreichenden Generalvollmacht um von den administrativen juristischen und polizeilichen Ämtern und Behörden in erster und zweiter Instanz Erfindungspatente Registrierung von Warenzeichen und Modellen industriellen Charakters von Firmennamen und Bildmarken ebenso wie von Übertragungen Erweiterungen Erneuerungen Namensänderungen Ausbeutungslizenzen und Gebrauchslizenzen die sich auf die letzteren beziehen zu erhalten zu welchem Zweck er sie ermächtigt vor den erwähnten Behörden alle für den beabsichtigten Zweck notwendigen Schritte zu unternehmen Ansuchen zu richten Beschreibungen Ergänzungen zu verfassen Proteste Erklärungen Rekurse und Reklamationen zu erheben die Anwendung von Maßnahmen betreffend Kauttionen zu verlangen in unserem Namen und aufgrund unserer Repräsentation die Zession der Erfindungsrechte und der Patentrechte der Erfindung zu akzeptieren die uns von irgendeiner Seite gemacht wurde alle Steuern Quoten und Zahlungen zu tätigen die das Gesetz vorschreibt alle Dokumente und Erträge anzunehmen und die diesbezüglichen Bestätigungen auszustellen alle anderen Vorschriften zu erfüllen und schließlich alle Maßnahmen zu treffen die wir zum Schutz unserer Interessen für notwendig halten und im Falle von Einsprüchen sowohl als Kläger als auch als Beklagte zu intervenieren mit allen übrigen juristischen Vollmachten Diese Vollmacht umfasst ausserdem das Recht zu empfangen Abstand zu nehmen auf Kompromisse einzugehen Verpflichtungen einzugehen zu ersetzen und Ersetzungen zu widerrufen Notifikationen entgegenzunehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen

Abgefasst und bestätigt in Dusseldorf

Cognis Deutschland GmbH & Co KG

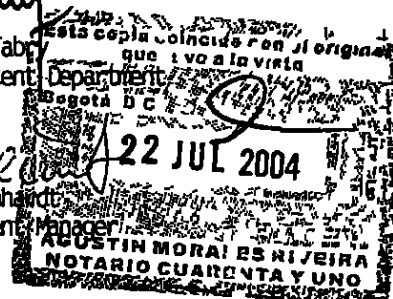
Gesellschaftsstempel Henkelstr 67
40589 Düsseldorf

ppa

Dr. Bernd Fabry
Head of Patent Department

ppa

Dr. Jürgen Reinhardt
Senior Patent Manager



CERTIFICADO NOTARIAL

Individual

El _____ (fecha)
compareció (comparecieron) personalmente ante
mí Notario Público _____

a quien(es) doy fé de conocer y me consta que
es (son) la(s) persona(s) descrita(s) y firmante(s)
del documento que precede declarando ante mí
que otorga(n) el mismo para los fines y propo-
sitos que en él se expresan

(El Notario Público)

Sociedades

El infrascrito Notario certifica que la firma que
antecede y dice _____

es auténtica que el signatario desempeña
actualmente el cargo de _____

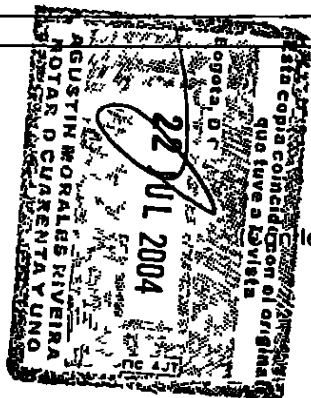
de _____

que tiene facultad para otorgar este poder y que
dicha compañía está domiciliada en _____

y actualmente existe y está organizada de
acuerdo a las leyes de _____

Todos los hechos anteriores le constan por haber
examinado los documentos respectivos y de todo
ello da fé

Dado y firmado en _____



(El Notario Público)

Legalización Consular)

NOTARIELLE ERKLÄRUNG

Individuell

Am _____ (Datum)
erschien(en) persönlich vor mir dem Öffentlichen
Notar _____

den (die) ich erkläre zu kennen und von dem
(denen) ich feststelle dass er (sie) die Person(en)
ist (sind) die in dem vorhergehenden Dokument
beschrieben ist (sind) und die dieses Dokument
unterzeichnet (unterzeichnen) wobei diese Per-
son(en) erklärt (erklären) dass sie diese Unter-
schrift zu dem Zweck und den Absichten gibt
(geben) die in dem Dokument ausgedruckt sind

(Der Öffentliche Notar)

Gesellschaften

Der unterzeichnete Notar beglaubigt dass die
vorausgehende Unterschrift und die besagt _____

authentisch ist dass der Unterfertigte gegen-
wärtig die Stellung eines _____

in _____

einnimmt und ermächtigt ist diese Vollmacht zu
erteilen dass die erwähnte Gesellschaft sich in _____

befindet gegenwärtig existiert und den Gesetzen
entsprechend konstituiert ist die folgendermaßen
lauten _____

Er erklärt dass die vorausgehenden Daten richtig
sind und dass er die diesbezüglichen Dokumente
geprüft hat was er hiermit bestätigt

Abgefasst und bestätigt in _____

(Der Öffentliche Notar)

(Mit Legalisierung des Konsulates)

COLONIA

74
76

Certificado

(Artículo 21 del Reglamento Federal Notarial)
URNr L 753/2004

Yo Dr Norbert Zimmermann, notario con
residencia oficial en Düsseldorf Alemania, por el
presente certifico la autenticidad de la firma

presentada ante mí por
Dr Bernd Fabry,
nacido el 16 12 1957,
con domicilio profesional en D 40589
Düsseldorf, Henkelstraße 67, Alemania
personalmente conocido

presentada ante mí por
Dr Jürgen Reinhardt,
nacido el 22 09 1963
con domicilio profesional en D 40589
Düsseldorf, Henkelstraße 67 Alemania,
personalmente conocido

Certifico y confirmo que

Cognis Deutschland GmbH & Co KG
("la KG") es una "Kommanditgesellschaft"
(Sociedad comanditaria) con
sede registrada en Düsseldorf matriculada en el Registro de Comercio de
Düsseldorf sobre el número HRA
15068

Señor Dr Bernd Fabry como
"Prokurist" (con procura registrada) de
la KG y Señor Dr Jürgen Reinhardt
como "Prokurist" (con procura
registrada) de la KG son debidamente
autorizados a representar y actuar
legalmente con autorización conjunta
para y en favor de la KG

Certifico lo anterior después de la inspección de
hoy día del Registro de Comercio de Düsseldorf
No HRA 15068

Certificate

(Art 21 Federal Notary Act)
URNr L 753/2004

I the undersigned Dr Norbert Zimmermann
German Notary duly admitted and sworn in
with official residence at Düsseldorf, Germany
herewith authenticate the signature

given before me by
Dr Bernd Fabry
born on December 26th 1957,
with business address D-40589 Düsseldorf
Henkelstraße 67
personally known to me

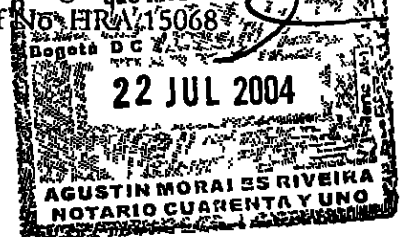
given before me by
Dr Jürgen Reinhardt
born on September 22nd 1963
with business address D-40589 Düsseldorf
Henkelstraße 67
personally known to me

I certify and confirm that

Cognis Deutschland GmbH & Co KG
(the KG) is a "Kommanditgesellschaft"
(limited partnership) with registered
office at Düsseldorf, Germany
entered in the Commercial Register at
Düsseldorf under No HRA 15068

Dr Bernd Fabry as "Prokurist" (with
registered procurator) of the KG and
Dr Jürgen Reinhardt as "Prokurist"
(with registered procurator) of the KG
are duly authorized to represent and act
legally with joint authority for and on
behalf of the KG

I certify this upon today's inspection of the
Commercial Register of the Court of
Düsseldorf No HRA 15068



75 #
A

En testimonio de lo cual, expido la presente que
fumo y sello en Dusseldorf el día de hoy
el 06 abril 2004

In testimony whereof I have hereunto set my
hand and affixed my seal of office
Dusseldorf this 6th day of April 2004



Dr. Zimmermann
Dr. Zimmermann Notar

APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1 Land	Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde	
2 ist unterschrieben von Notar	<i>Dr. Zimmermann</i>
3 in seiner Eigenschaft als Notar in Dusseldorf	
4 es ist verschlossen mit dem Stempel/Siegel des Notars	
Bestätigt	
5 in Dusseldorf	
7 durch den Präsidenten des Landgerichts	
8 unter Nr 9101 Ea - 1209/2004	
9 Stempel	
10 Unterschrift	

6
98
76

Traducción Oficial del Alemán de la Apostilla adjunta al poder
que la compañía COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG domiciliada
en Dusseldorf, Alemania, otorga a Gustavo Hollmann Restrepo
y/o Luis Patiño Leyva

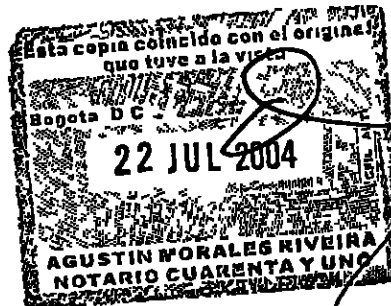
APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

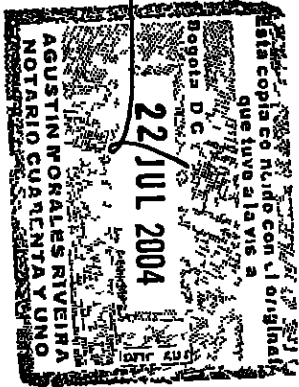
- 1 País Republica Federal de Alemania
Este documento publico
- 2 Ha sido firmado por El Notario Dr Zimmermann
- 3 En su calidad de Notario en Dusseldorf
- 4 Y lleva el sello oficial del Notario

Confirmado

- 5 En Düsseldorf
- 6 El día 08 de Abril del 2004
- 7 Por El Presidente del Tribunal Regional
- 8 Bajo el No 9101 Ea - 1229/2004
- 9 Sello EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN
DÜSSELDORF
- 10 Firma Dr Blaesing



ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res 2433 Minjusticia



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

COYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUERZAS ARMADAS

RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2004 JUL 16 A 11 25

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTA FE DE BOGOTA D.C.

11/31

Notarielle Bescheinigung

Ich, der unterzeichnende Notar Dr. Norbert Zimmermann mit dem Amtssitz in Düsseldorf, bescheinige hiermit folgendes:

1. Aufgrund Ausgliederungs- und Übernahmevertrages vom 2. Oktober 2001 (UR Nr. Z 2456/2001 des unterzeichnenden Notars) hat die Cognis Deutschland GmbH mit dem Sitz in Düsseldorf, eingetragen im Handelsregister beim Amtsgericht Düsseldorf unter HRB 13443 ihr gesamtes Chemie-Geschäft mit allen Aktiva und Passiva mit Ausnahme bestimmter Gesellschaftsbeteiligungen und bestimmter Verbindlichkeiten auf die Cognis Chemie GmbH & Co. KG mit Sitz in Düsseldorf (vormals eingetragen im Handelsregister beim Amtsgericht Düsseldorf unter HRA 14927) übertragen.

Mit Eintragung der Ausgliederung im Handelsregister der Cognis Deutschland GmbH am 22. November 2001 sind sämtliche vorgenannten Aktiva und Passiva der Cognis Deutschland GmbH auf die Cognis Chemie GmbH & Co. KG (vormals eingetragen im Handelsregister beim Amtsgericht Düsseldorf unter HRA 14927) kraft Gesamtrechtsnachfolge übergegangen.

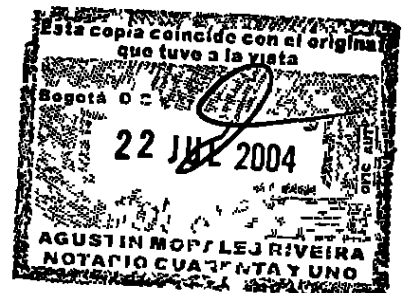
2. Anschließend sind die vorgenannten Aktiva und Passiva mit Wirkung zum 1. Dezember 2001 im Wege der Anwachsung von der Cognis Chemie GmbH & Co. KG, eingetragen im Handelsregister des Amtsgerichts Düsseldorf unter HRA 14927 auf die Cognis Deutschland II GmbH & Co. KG mit dem Sitz in Köln, eingetragen im Handelsregister beim Amtsgericht Köln unter HRA 15711 ebenfalls kraft Gesamtrechtsnachfolge übergegangen.
3. Die Cognis Deutschland II GmbH & Co. KG hat anschließend ihre Firma geändert in Cognis Deutschland GmbH & Co. KG und ihren Sitz von Köln nach Düsseldorf verlegt.

Aufgrund dessen ist Cognis Deutschland GmbH & Co. KG Inhaberin sämtlicher vorgenannten Aktiva und Passiva - inkl. aller gewerblichen Schutzrechte insbesondere Patente - der Cognis Deutschland GmbH mit dem Sitz in Düsseldorf im Wege der Gesamtrechtsnachfolge.

Düsseldorf den 19. April 2002



Dr. *Zimmermann*
Zimmermann Notar



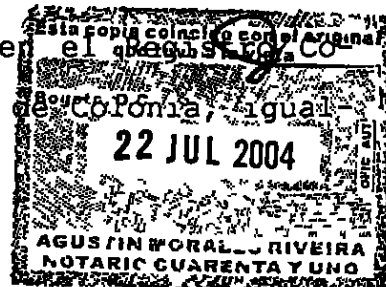
Certificación Notarial

Yo, el suscrito Notario Dr Norbert Zimmermann con domicilio oficial en Düsseldorf, certifico lo siguiente

- 1 En virtud del contrato de desmembramiento y toma en posesión de fecha 2 de Octubre del 2001 (Registro Notarial Numero Z 2456/2001 del suscrito Notario) la compañía Cognis Deutschland GmbH domiciliada en Dusseldorf, inscrita en el Registro Comercial HRB 13443 del Juzgado Municipal de Dusseldorf, traspasó toda su rama de negocios del área quimica con todos los pasivos y activos exceptuando ciertas acciones y ciertas obligaciones a la compañía Cognis Chemie GmbH & Co KG domiciliada en Düsseldorf (anteriormente inscrita en el Registro Comercial HRA 14927 del Juzgado Municipal de Düsseldorf)

Con la inscripción del desmebramiento en el Registro Comercial de la compañía Cognis Deutschland GmbH el 22 de Noviembre del 2001 todos los mencionados activos y pasivos de la compañía Cognis Deutschland GmbH pasaron a ser propiedad de la compañía Cognis Chemie GmbH & Co KG domiciliada en Düsseldorf (anteriormente inscrita en el Registro Comercial HRA 14927 del Juzgado Municipal de Düsseldorf) en virtud de la sucesión general

- 2 Posteriormente, con efecto al 1° de Diciembre del 2001, los mencionados pasivos y activos fueron transferidos de la compañía Cognis Chemie GmbH & Co KG, inscrita en el Registro Comercial HRA 14927 del Juzgado Municipal de Düsseldorf, a la compañía Cognis Deutschland II GmbH & Co KG, domiciliada en Colonia e inscrita en el Registro Comercial HRA 15711 del Juzgado Municipal de Colonia, igualmente en virtud de la sucesión general



- 3 Posteriormente la compañía Cognis Deutschland II GmbH &
Co KG cambió su razón social a Cognis Deutschland GmbH &
Co KG y trasladó su domicilio de Colonia a Düsseldorf

En virtud de lo anterior y vía la sucesión general, la compañía Cognis Deutschland GmbH & Co KG es la propietaria de todos los mencionados activos y pasivos, incluyendo todos los derechos de protección industriales y en particular las patentes de la compañía Cognis Deutschland GmbH domiciliada en Düsseldorf

Düsseldorf, 19 de Abril del 2002

DR NORBERT ZIMMERMANN, NOTARIO EN DÜSSELDORF
(Firma y Sello Oficial)

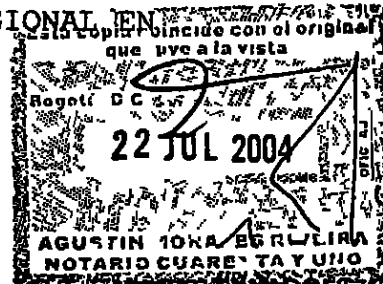
APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

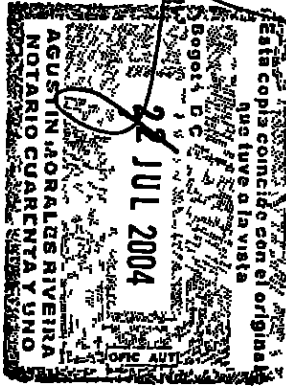
- 1 País Republica Federal de Alemania
Este documento publico
- 2 Ha sido firmado por El Notario Dr Zimmermann
- 3 En su calidad de Notario en Düsseldorf
- 4 Y lleva el sello oficial del Notario

Confirmado

- 5 En Düsseldorf
- 6 El día 19 de Marzo del 2004
- 7 Por El Presidente del Tribunal Regional
- 8 Bajo el No 9101 Ea - 853/2004
- 9 Sello EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN
DÜSSELDORF
- 10 Firma Dr Blaesing



ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res 2433 Minjusticia



SECRETARÍAS
DE RELACIONES
EXTERIORES

COPIA
CUYA FIRMADA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPAÑA
LAS FOLIAS

ADJUNTO
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
JUL 16 A 11 24
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

2020
Bogotá D C , 15 de Julio de 2005

Doctor
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO
Representante **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG**

ASUNTO	Radicacion No	00-75759	00-05949
	Tramite	002	
	Evento	001	
	Actuación	430	
	Oficio		
	Folios	074	

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el articulo 45 de la Decision 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica

1) Documentos estudiados

- a) Para el presente estudio se tendrán en cuenta el capitulo descriptivo, comprendido en los folios 37 a 58 de la solicitud en estudio
- b) Para el presente estudio se tendra en cuenta el capitulo reivindicatorio que comprende 22 reivindicaciones en los folios 49 a 53 de la solicitud en estudio
- c) Conforme lo establece los articulos 9, 10 y 11 de la decision 486 de la Comision de la Comunidad Andina, la presente solicitud en estudio fue presentada el 5 de octubre de 2000, y en el momento de la radicacion **SI** se reclamo prioridad de la primera solicitud presentada en la Oficina Europea de Patentes EP99120214 4

2) Objeto de la invencion

- a) Las reivindicaciones 1 a 22 de la solicitud en estudio se refieren a composiciones para prevenir la precipitacion de asfaltenos en petroleos crudos o para remover, en la produccion y refinacion de petroleo, residuos de asfaltenos solidos de la superficie de plantas productivas y refinadoras o de la formación petrolifera que circunda al pozo, en las que las composiciones comprenden
 - a) acidos alquilarisulfonicos y
 - b) productos de condensacion de acidos grasos con 12 a 24 atomos de carbono con poliaminas que responden a la fórmula general (I)



En la que R¹ representa hidrogeno, un grupo metilo etilo, hidroxietilo o $-(CH_2)_n-NH-R^2$, R² hidrogeno un grupo metilo, etilo o hidroxietilo n un numero entre 1 y 4 y m un numero entre 1 y 6, y

c) emulsionantes seleccionados entre los grupos

i) alcoholes grasos alcoxilados con 8 a 22 atomos de carbono y 10 a 60 moles de alcoxido por mol de alcohol graso y/o

ii) alquilaminas etoxiladas que poseen un resto alquilo con 12 a 22 atomos de carbono y 10 a 30 moles de oxido de etileno por mol de alquilamina

b) El anterior producto busca suministrar composiciones para prevenir la precipitacion de asfaltenos

c) Segun la Clasificación Internacional de Patentes, la codificación para esta solicitud corresponde a C 10 G 75/04

3) Claridad de la Solicitud

a) El articulo 30 de la Decision 486 de la Comision de la Comunidad Andina establece que

"Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción. Las reivindicaciones podran ser independientes o dependientes. Una reivindicacion sera independiente cuando defina la materia que se desea proteger sin referencia a otra reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriendose a una reivindicacion anterior. Una reivindicacion sera dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriendose a una reivindicacion anterior - Una reivindicacion que se refiera a dos o mas reivindicaciones anteriores se considerara reivindicacion dependiente multiple "

El capitulo reivindicatono no es claro toda vez que

i) No se encuentra correctamente redactado. En la reivindicación 1 cuando se comienza a definir R² es confuso toda vez que no se esta diferenciando de la definicion de R¹. Por tanto, se sugiere que la redaccion quede como

" un grupo metilo, etilo, hidroxietilo o $-(CH_2)_n-NH-R^2$, donde R² corresponde a hidrogeno, un grupo metilo

ii) El solicitante caracteriza las reivindicaciones 21 y 22 por el resultado a lograr, mas no por la forma en que se llego a ese resultado. Esto es inadmisibile. Las reivindicaciones deben caracterizar un producto por la forma o constitucion del mismo, las partes que lo componen y todo lo que permita establecer de cómo se llego a ese resultado. No se aceptan reivindicaciones que caractericen resultados

iii) De acuerdo a lo establecido en las reivindicaciones 18 a 22, el solicitante pretende que le sea protegido la aplicacion (o uso) de la 'composición' de las primeras reivindicaciones Primero no hay proceso correctamente definido Segundo lo que se quiere proteger es un uso lo cual no es admitido Deben eliminarse dichas reivindicaciones

De acuerdo a lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad de acuerdo a lo establecido en el Art 30 de la Decisión 486

4) **Determinacion del Estado de la Tecnica**

El articulo 16 de la Decisión 486 de la Comision establece

"El estado de la tecnica comprendera todo lo que haya sido accesible al publico por una descripcion escrita u oral, utilizacion, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentacion de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida "

"Solo para el efecto de la determinacion de la novedad, tambien se considerará dentro del estado de la tecnica, el contenido de una solicitud de patente en tramite ante la oficina nacional competente cuya fecha de presentacion o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido este incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el articulo 40 "

Consultadas las bases de datos y los archivos con que cuenta la entidad, especialmente bajo las clasificaciones **C 10 G 75/04** y las más cercanas a ellas, se encontró que antes del 5 de octubre de 2000 (fecha para determinar el estado de la tecnica) habian sido publicados los documentos que se enumeran en la siguiente tabla los cuales se relacionan con composiciones para prevenir la deposicion en petroleos

De acuerdo con o establecido en el articulo 16 se determino el estado de la técnica y se encontro el siguiente antecedente

Nº	Documento	Titulo	Fecha de Publicacion
D1	WO 9406894	Additives for organic liquids	31 03 1994
D2	FR 2679151	Additifs dispersants pour produits petroliers	22 01 1993
D3	DE 1284378	Verfahren zur Verhutung von Paraffin und Asphaltablagerungen	05 12 1968
D4	EP 584708	Polyfunktionelle Demulgatoren fur Rohole	02 03 1994

5) **Evaluacion de los requisitos de patentabilidad**

El articulo 14 de la Decision 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece

"Los Paises Miembros otorgaran patentes para las invenciones, sean de producto o procedimiento, en todos los campos de la tecnologia, siempre que sean nuevas tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicacion industrial"

En cumplimiento con este articulo, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicacion industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invencion reivindicada en la solicitud en estudio

a) Evaluacion del Nivel Inventivo

El art 18 de la Decision 486 de la Comision de la Comunidad Andina establece

"Se considerara que una invencion tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en el arte en la materia tecnica correspondiente, esa invencion no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica"

D1 WO 9406894 revela aditivos para petroleo para evita la precipitación Prácticamente casi todos los compuestos enunciados en la formula de las reivindicaciones de la presente solicitud se encuentran contenidos en D1 Algunos son el mismo principio aunque no sean identicos Se evidenciaría que la presente solicitud se desprende de lo contenido en D1

D2 FR 2679151 revela tambien aditivos para el petroleo describe una composición que contiene una combinacion de de acido alquilbencensulfonico e imadazolinas cationicas para prevenir la precipitacion de asfaltenos en crudos La unica diferencia de la materia contendida en la presente solicitud y la de la anterioridad es en algunos emulsificantes Por otra parte dichos emulsificantes son comunes en el estado del arte, como lo puede evidenciar D1, D3 o D4

Efectivamente D3 DE 1284378 describe el uso de alquilaminas alcoxladas para prevenir la precipitacion de asfaltenos D3 y D4 enseñan emulsificantes comunes en la prevención de deposición de asfaltenos

b) Resumen

En conclusion los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se podrian ver afectados asi

Nº	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	WO 9406894	1 - 22	Nivel inventivo
D2	FR 2679151	1 - 22	Nivel inventivo
D3	DE 1284378	1 - 22	Nivel inventivo
D4	EP 584708	1 - 22	Nivel inventivo

6) **Notificación**

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina se le indica que dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación debe responder a la notificación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto por el numeral 5.2, literal e) del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en la lista, de fecha

21 JUL 2005

Concepto Técnico N° 1037	EXAMINADOR TÉCNICO Código No 202003	EXAMINADOR JURÍDICO Código No
---------------------------------	---	----------------------------------



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ C10L 1/22, B01D 19/04 C10L 1/14	A1	(11) International Publication Number WO 94/06894 (43) International Publication Date 31 March 1994 (31 03 94)
(21) International Application Number PCT/EP93/02560 (22) International Filing Date 21 September 1993 (21 09 93) (30) Priority data 9219962.9 22 September 1992 (22.09 92) GB (71) Applicant (for all designated States except US) EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US/US] 1900 East Linden Avenue, Linden, NJ 07036 (US) (72) Inventors, and (75) Inventors/Applicants (for US only) CAPROTTI, Rinaldo [IT/GB] White Witch House, East Hanney Oxfordshire OX12 0HQ (GB) SMITH Anthony Kitson [GB/GB] 18 Western Avenue Woodley Reading, Berkshire RG5 3BH (GB)	(74) Agents MANSELL, Keith Rodney et al Exxon Chemi cal Limited Exxon Chemical Technology Centre P O Box 1 Abingdon Oxfordshire OX13 6BB (GB) (81) Designated States AU, BG BR CA CZ, FI HU, JP KR, NO PL, RO RU SK, US European patent (AT BE CH DE, DK, ES FR, GB GR, IE IT LU MC NL, PT, SE) Published With international search report.	
(54) Title ADDITIVES FOR ORGANIC LIQUIDS (57) Abstract Certain known and novel additives have proved effective in suppressing or inhibiting the foaming tendencies of organic li quids particularly petroleum fuels		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT

AT	Austria	FR	France	MR	Mauritania
AU	Australia	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	United Kingdom	NE	Niger
BE	Belgium	GN	Guinea	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	GR	Greece	NO	Norway
BG	Bulgaria	HU	Hungary	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IE	Ireland	PL	Poland
BR	Brazil	IT	Italy	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Romania
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Sweden
CH	Switzerland	LJ	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovak Republic
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	SN	Senegal
CN	China	LV	Latvia	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Germany	ML	Mali	US	United States of America
DK	Denmark	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
ES	Spain			VN	Viet Nam
FI	Finland				

Additives for Organic Liquids

This invention concerns additives useful as suppressors or inhibitors of the foaming tendencies of organic liquids

5

The foaming tendency of an organic liquid can be a major constraint to industrial usefulness. Foaming may render a liquid unsuitable as a solvent or diluent for chemical processes involving agitation. Foaming can further interfere with the pumping efficiency of such liquids and the resulting foam may obscure the dials of flow gauges, making accurate measures of volume difficult

10

The problem of foaming is particularly important in the distribution of organic liquids such as liquid petroleum products, especially fuels and lubricants. Such liquids typically pass through a distribution network, involving pumping through pipelines, or a series of storage tanks. In such distribution systems, foaming can substantially increase the pumping times of large quantities of liquid. In addition, severe foaming can lead to the overflow of excessive foam from tanks during filling, resulting in wastage and the hazard of spilt liquid

15

The problem of foaming of organic liquids has been addressed by the use of additives which impart a reduced foaming tendency to the liquids in question. Such additives are known in the art, examples being organo-silicon copolymers or derivatives of such polymers. Examples of these are the siloxane-polyoxyalkylene block copolymers described in United States Patent No 3,233,986, which consist of one or more siloxane blocks attached to one or more oxyalkylene blocks, a major proportion of which is composed of oxyethylene and/or oxypropylene groups. Such organo-silicon polymers have proved effective in reducing the foaming tendencies of a variety of organic liquids. Other classes of organo silicon polymers including fluorinated derivatives are also known and have been used for their foam-reducing properties

20

25

30

However, in certain organic liquids the use of such organo-silicon materials as additives to suppress or inhibit foaming has created problems. In particular, their application to organic liquids subject to subsequent combustion leads to the concomitant combustion of the organo-silicon polymer, resulting in the production of silicon oxides such as silicon dioxide. Silicon oxides generated by combustion take the form of finely-divided solid matter and thus contribute to the

35

quantity of particulate matter emitted from the combustion zone. This contribution to the emitted particulate matter is of particular concern in applications under legislative pressure to reduce emission levels, especially particulate emissions. In particular, the combustion of petroleum products, especially of fuels and lubricants, is under increasing legislative scrutiny.

In addition, particles of silicon oxides may, by poisoning the catalyst surface, interfere with the action of catalyst systems employed to reduce the emissions of particulate and other products of incomplete combustion. The effectiveness of particulate traps, which function by filtering out particulate matter, may also be reduced, the silicon oxide particles plugging the fine pores through which exhaust gases pass.

Thus there exists a need for materials useful as suppressors or inhibitors of the foaming tendencies of organic liquids, which do not give rise to silicon oxides upon combustion. Further, there exists a need for said materials to be capable of combustion to gaseous products such that their contribution to the quantity of particulate matter generated by combustion will be negligible.

It has now surprisingly been found that certain ashless additives, being obtainable by the reaction between

(a) a polyamine possessing at least one primary or secondary amino group and

(b) a carboxylic acylating agent

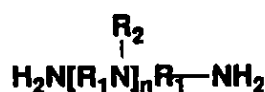
are effective in suppressing or inhibiting the foaming tendencies of organic liquids.

Compositions corresponding to the above reaction products have been described in the art. Such compositions include the automotive fuel dispersants described in UK Patent No 1 124 611, being the products of reaction between a polyalkylene polyamine and a hydrocarbyl-substituted succinic acid (or functional derivative thereof) having as a substituent a substantially aliphatic hydrocarbon group containing 30-200 carbon atoms. The hydrocarbyl substituent is preferably derived from a C₂-C₅ olefin polymer. UK 1,124,611

further describes the constitution of the reaction product as complex, being a likely mixture of amide diamide and imide products Hydrocarbyl-substituted succinamide and succinimide fuel dispersants are further described in numerous references, for example EP-A-147 240

5

EP-A-240,255 describes anti-fouling agents suitable for use in gasoline fuels, said agents having the formula



10

wherein R_1 is $\text{C}_2\text{-C}_4$



R_3 is hydrogen, alkyl, aryl alkaryl or aralkyl and

n is an integer of 1 to 5

15

These anti-fouling agents are described to be particularly effective in controlling deposit build-up in fuel injection systems

US Patent No 3 772,359 describes polyamides of a polyalkylene polyamine and an iso-fatty acid or mixture of an iso fatty acid and a straight-chain fatty acid The polyamides are further reacted with a mixture of an aldehyde and an alkyl hydroxy aromatic compound to form a product useful as a lubricant additive For such polyamides to form a suitable starting material for this further reaction, they require at least one free basic nitrogen atom i.e. a nitrogen possessing a replaceable hydrogen atom

20

US Patent No 4 394 135 describes products of reaction between phenylsteanic acid or isosteanic acid and a polyamine of the formula

25



30

wherein n is from 2 to 4 and x is 1 to 9 The polyamine reactant is employed in an amount sufficient to give a product in which every basic nitrogen atom has been acylated Such reaction products are further said to impart improved detergency to liquid hydrocarbon fuels

35

FR-A-1,584 938 describes amides containing at least one unreacted amino group, obtained by the reaction of di, tri and polyamines with higher carboxylic acids. Such products are useful during the refining of petroleum fractions, aiding the separation of water present initially as residual water haze.

5

US Patent No 3,502,713 describes surface active compounds having low foaming tendencies, being the reaction products of an aromatic carboxylic acid with a dibasic acid and a diacylatable material. Such compounds are described as effective in a variety of aqueous systems.

10

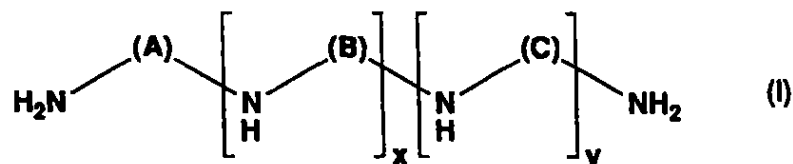
US Patent No 3,259,586 describes derivatives of N-substituted polyalkylene polyamines, useful as foam inhibitors in a variety of media, including mineral oil. The N-substituted nature of the polyamine is said to impart unusual properties to its derivatives, which include acylates. However, such polyamines are derived from unsubstituted polyalkylene polyamines via a multi-step reaction pathway, placing economic constraints on their industrial application. There exists a continuing need for compositions which inhibit foams in organic media and are more cost effective to produce industrially.

15

20 In a first aspect, this invention provides the use, for suppression or inhibition of the foaming tendencies of an organic liquid, of a product obtainable by the reaction between

(a) a polyamine of the formula (I)

25



wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group, and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10, and

30

(b) a carboxylic acylating agent

5

provided that, when the sum of x and y is 0 and (b) is selected from the group consisting of stearoyl, palmitoyl, myristoyl, lauroyl and oleoyl acylating agents, A does not represent ethylene or trimethylene

- 5 In a second aspect, the invention provides a liquid composition comprising a major proportion of an organic liquid and a minor proportion of an additive comprising a fully-acylated product of reaction between

- (a) a polyamine of the formula (I) as hereinbefore described and
 10 (b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)

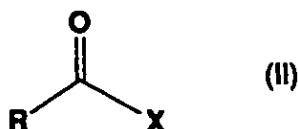


- 15 wherein R represents a hydrocarbyl group, and wherein X is a leaving group, provided that (b) is not phenylsteanic acid, isosteanic acid or tall-oil fatty acid

- provided that, when the sum of x and y is 0 and R is selected from the group
 20 consisting of n-heptadecyl, n-hexadecyl, n-tetradecyl, n-dodecyl and cis-9-heptadecenyl, A does not represent ethylene or trimethylene

In a third aspect, the invention provides a fully-acylated product of reaction between

- 25 (a) a polyamine of the formula (I) wherein A, B and C are as hereinbefore described and x and y are integers whose sum is in the range of 1 to 10, and
 30 (b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)



wherein R represents a hydrocarbyl group, and wherein X is a leaving group, provided that (b) is not phenylsteanic acid isosteanic acid or tall-oil fatty acid

5 In a fourth aspect, the invention provides a process by which the foaming tendency of an organic liquid is suppressed or inhibited, comprising the addition of a product obtainable by the reaction between

(a) a polyamine of the formula (I) as hereinbefore described, and

10

(b) a carboxylic acylating agent

provided that, when the sum of x and y is 0 A does not represent ethylene or trimethylene when (b) is selected from the group consisting of stearoyl, palmitoyl, myristoyl, lauroyl and oleoyl acylating agents

15

First Aspect of the Invention

In accordance with the first aspect of this invention polyamines useful as reactant (a) include those having the general formula (I)

20

In a preferred embodiment of the first aspect the sum of x and y is in the range from 1 to 10 More advantageously, the sum of x and y is not more than 8 preferably not more than 6, more preferably not more than 4 and most preferably not more than 2

25

As used in this specification the term "hydrocarbyl" refers to a group having a carbon atom directly attached to the rest of the molecule and having a hydrocarbon or predominantly hydrocarbon character Among these, there may be mentioned hydrocarbon groups, including aliphatic (e.g. alkyl or alkenyl), alicyclic (e.g. cycloalkyl or cycloalkenyl), aromatic, aliphatic and alicyclic-substituted aromatic and aromatic-substituted aliphatic and alicyclic groups Aliphatic groups are advantageously saturated Unsubstituted hydrocarbyl groups are preferred, however, if desired such groups may carry further hydrocarbyl groups as substituents Such groups may also contain non-hydrocarbon substituents provided their presence does not alter the predominantly hydrocarbon character of the group examples including keto

30

35

halo hydroxy nitro cyano alkoxy and hydroxyalkyl. If the hydrocarbyl group is substituted, a single (mono) substituent is preferred. Examples of substituted hydrocarbyl groups include 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, 2-ketopropyl, ethoxyethyl, and propoxypropyl. The groups may also or
 5 alternatively contain atoms other than carbon in a chain or ring otherwise composed of carbon atoms. Suitable hetero atoms include, for example, nitrogen, sulfur, and, preferably oxygen. Advantageously, each hydrocarbyl group contains at most 10, preferably at most 8, more preferably at most 6 and most preferably at most 4 carbon atoms.

10

In a more preferred embodiment of the first aspect, the polyamine reactant is an alkylene diamine or polyalkylene polyamine of the above formula where A, B and C are each alkylene groups containing up to 10, preferably at most 8, more preferably at most 6 and most preferably at most 4 carbon atoms. Thus the
 15 polyamine reactants preferred in the present invention include simple diamines for example ethylene diamine, propylene diamine, butylene diamine and pentylene diamine, polyalkylene polyamines for example diethylene triamine, triethylene diamine, tetraethylene pentamine, pentaethylene hexamine, di(methylethylene)triamine, dibutylene triamine, tributylene tetramine and
 20 dipentylene hexamine.

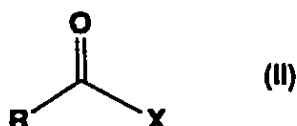
The alkylene groups constituting A, B and C may optionally be substituted by one or more hydrocarbyl groups as hereinbefore described. In a more highly preferred embodiment, A, B and C are alkylene groups containing 1 to 3 carbon
 25 atoms, optionally substituted by one or more alkyl, alkenyl, alkoxy or hydroxyalkyl groups with hydroxyalkyl groups being most preferred. Most highly preferred embodiments of the polyamines suitable as reactant (a) include ethylene diamine and diethylene triamine.

30 The polyamine reactant may comprise a mixture of polyamines, each component being a polyamine having the aforesaid general formula (I). Of such mixtures, those comprising alkylene diamines and polyalkylene polyamines are preferred, such amines being optionally substituted by one or more hydrocarbyl groups. More preferred are mixtures comprising alkylene diamines and
 35 polyalkylene polyamines wherein said alkylene groups contain 1-3 carbon atoms, optionally substituted by one or more alkyl, alkenyl, alkoxy or

hydroxyalkyl groups. Most highly-preferred mixtures of polyamines include mixtures of ethylene diamine and diethylene triamine.

The carboxylic acylating agents useful as reactant (b) according to the first aspect contain one or more carboxylic acylating groups and a hydrocarbyl group sufficient to impart hydrocarbon solubility to the molecule. Suitable carboxylic acylating groups include carboxylic acid groups and derivatives thereof possessing a leaving group, i.e. a group capable of being displaced during reaction. Examples of such carboxylic derivatives include esters, anhydrides and acyl halides including acyl chlorides, acyl bromides and acyl iodides, although other carboxylic derivatives known in the art as acylating agents may be used to equal effect.

More preferred carboxylic acylating agents are monocarboxylic acylating agents of the formula (II)



where R represents a hydrocarbyl group, and where X represents a leaving group. Such preferred agents include fatty acid compositions, such as naturally-occurring fatty acids and derivatives of same. Preferably such fatty acids or derivatives contain from 8 to 40, more preferably 10 to 30, even more preferably 12 to 24 and most preferably 12 to 18 carbon atoms. In such fatty acid compositions R is preferably straight or branched-chain alkyl or alkenyl, and more preferably straight chain alkyl. Most preferred fatty acids include those selected from the group comprising lauric, myristic, palmitic, stearic, oleic and elaidic acids, stearic and oleic acids being most preferred.

The preferred fatty acid compositions useful in this invention may also comprise mixtures of fatty acids having average carbon number within the preferred ranges hereinbefore described. Such specifically-preferred mixtures include mixtures of the above fatty acids and naturally-occurring mixtures such as coco-fatty acid fraction and cecanoic acid (a mixture of iso-C₁₃ fatty acids). Mixtures of naturally-occurring fatty acids with the other fatty acids described above are also preferred.

The products according to the first aspect of this invention may be of mixed composition where the polyamine selected as (a) contains more than one primary or secondary amino group. Thus the product may comprise a mixture of simple amides, di- and higher poly-amides, imides and/or amidine reaction products where the nature of reactants (a) and (b) and the ratio in which they are combined permits such reactions to take place. Their definition in terms of reaction products thus describes most conveniently the range of possible compositions obtained in accordance with the use of this invention.

10

Reaction conditions suitable for generating the above reaction products are for example known in the art for promoting the acylation of polyamines. Thus, the reaction may be carried out by mixing the reactants (a) and (b), optionally in the presence of a mutual co-solvent, and heating the mixture sufficiently to cause reaction to occur, without raising the temperature above the decomposition temperature of the reactants or product. Alternatively, reactant (a) may be heated to reaction temperature and reactant (b) added over an extended period. Suitable temperatures are typically between 100 and 300 °C, the exact temperature being determined by the nature of the selected reactants.

Examples of the preparation of products according to the use of this invention are found in US 4,394,135 and EP 147,240, to which further attention is directed.

The degree of acylation of polyamine (a) is generally dictated by the number of primary and/or secondary nitrogens present within the polyamine, i.e. the number of possible acylation sites, the proportions in which reactants (a) and (b) are mixed, and the time allowed for reaction. In accordance with the use of the invention the product may be formed by the reaction of one mole of polyamine with at least one mole of the carboxylic acylating agent. Preferably, the product is formed by the reaction of the polyamine with at least two moles of the carboxylic acylating agent. More preferably the product is formed by the complete acylation of the polyamine by the carboxylic acylating agent. Within this specification, the term 'full' acylation is used to define reactions where every amino group on the polyamine has undergone a condensation reaction upon addition of acylating agent (b). Thus under 'full' acylation each

polyamine amino group will react to evolve one equivalent of water, irrespective of the exact nature of the condensation reaction which occurs with the acylating agent (b)

5 Second Aspect of the Invention

In accordance with the second aspect of the invention and in a more preferred embodiment of the first the product may be formed by the full acylation of one mole of a polyamine of the formula (I) by a monocarboxylic acylating agent of the
10 formula (II), provided that the acylating agent is not phenylsteanic acid, isosteanic acid, or tall-oil fatty acid

Third Aspect of the Invention

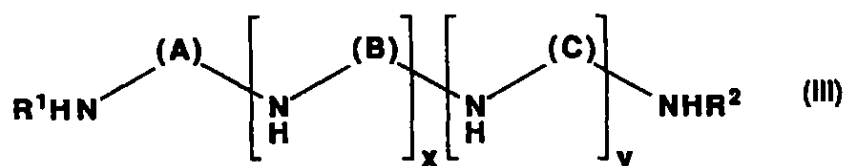
15 In accordance with the third aspect of the invention, and in more highly preferred embodiments of the first and second aspects the product may be formed by the full acylation of one mole of a polyamine of the formula (I) provided that the sum of x and y is in the range from 1 to 10 by a monocarboxylic acylating agent of the formula (II), provided that the acylating agent is not phenylsteanic acid,
20 isosteanic acid, or tall-oil fatty acid

In both the second and third aspects of the invention particularly suitable polyamines and monocarboxylic acylating agents are those preferred
25 embodiments of the respective general formulae (I) and (II) described in accordance with the first aspect subject to the conditions mentioned above

In the fourth aspect of the invention suitable and preferred polyamines and monocarboxylic acylating agents are those described in relation to the first
30 aspect

Fifth, Sixth and Seventh Aspects of the Invention

A further class of additives in accordance with this invention are those obtainable by the reaction of the carboxylic acylating agent (b) with one or more
35 polyamines (a) of the general formula (III)



wherein A B and C are as defined under the first four aspects of the invention,
 and wherein R¹ and R² maybe the same or different and each represents
 5 hydrogen or a hydrocarbonyl group provided that both R¹ and R² are not
 hydrogen and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10

In a fifth aspect therefore, this invention provides a fully-acylated product of
 reaction between (a) a polyamine of the formula (III), and (b) a monocarboxylic
 10 acylating agent of the formula (II) previously defined under the first aspect of this
 invention

In a sixth aspect, the invention provides a liquid composition comprising a major
 proportion of an organic liquid and a minor proportion of an additive comprising
 15 the product of the fifth aspect

In a seventh aspect the invention provides the use for suppression or inhibition
 of the foaming tendencies of an organic liquid, of the product of the fifth aspect

20 In preferred embodiments of the fifth, sixth and seventh aspects, the polyamine
 reactant is a terminal N-substituted or terminal N N disubstituted polyamine of
 the formula (III) where A B and C are each alkylene groups containing up to 10,
 preferably at most 8 more preferably at most 6 and most preferably at most 4,
 carbon atoms Thus these polyamine reactants include terminal N-substituted or
 25 terminal N N -disubstituted denvatives of simple diamines such as ethylene
 diamine propylene diamine, butylene diamine and pentylene diamine, and
 terminal N-substituted or terminal N N -disubstituted denvatives of polyalkylene
 polyamines such as diethylene tnamine, triethylene diamine, tetraethylene
 pentamine, pentaethylene hexamine, di(methylethylene)tnamine dibutylene
 30 tnamine, tnbutylene tetramine and dipentylene hexamine

In a more highly preferred embodiment of the fifth, sixth and seventh aspects of the invention R^1 and R^2 of the polyamine reactant each independently represent hydrogen or an aliphatic hydrocarbyl group

- 5 This aliphatic hydrocarbyl group is preferably a straight or branched chain alkyl, oxyalkyl or hydroxyalkyl group. Most preferably, it is a hydroxyalkyl group for example a 2-hydroxyethyl group

- 10 Particularly preferred amines according to the fifth, sixth and seventh aspects are those in which one of R^1 and R^2 is hydrogen. Also advantageously, the sum of x and y in the polyamine is not more than 8, preferably not more than 6, more preferably not more than 4 and most preferably not more than 2

- 15 The polyamine reactant may comprise a mixture of polyamines, each component being a polyamine having the aforesaid general formula. Of such mixtures those comprising terminal N substituted or terminal N N -disubstituted alkylene diamines and terminal N-substituted or terminal N N -disubstituted polyalkylene polyamines are preferred such amines being optionally substituted by one or more hydrocarbyl groups. More preferred are mixtures
20 comprising alkylene diamines and polyalkylene polyamines wherein said alkylene groups contain 1-3 carbon atoms, optionally substituted by one or more alkyl, alkenyl, alkoxy or hydroxyalkyl groups

- 25 The polyamine reactant may also comprise a mixture of polyamines of the formula (I) in combination with a mixture of polyamines of the formula (III)

- The organic liquids of the first, second, fourth sixth and seventh aspects of the invention include a variety of hydrocarbon liquids such as linear non-linear and cyclo aliphatic hydrocarbon solvents for example n-hexane, heptane, octane,
30 n-decane, cyclohexane as well as mixtures of such solvents with aromatic hydrocarbons. Particularly suitable are hydrocarbon solvents which are admixed to materials which increase the tendency of said solvents to foam

- Especially suitable organic liquids are liquid hydrocarbon fuels, for example
35 petroleum-derived fuels such as gasoline, kerosene, or distillate fuel oil. Of such fuels distillate fuel oils especially middle distillate fuel oils are preferred

101
99

Such middle distillate fuel oils generally boil within the range of from 110 °C to 500 °C, e.g. 150 to 400 °C. The fuel oil may comprise atmospheric distillate or vacuum distillate, or cracked gas oil or a blend in any proportion of straight run and thermally and/or catalytically cracked distillates. The most common middle
5 distillate fuels are jet fuels, diesel fuels, heating oils and heavy fuel oils. The heating oil may be straight atmospheric distillate, or it may contain minor amounts, e.g. up to 35 wt% or vacuum gas oil or cracked gas oils or of both.

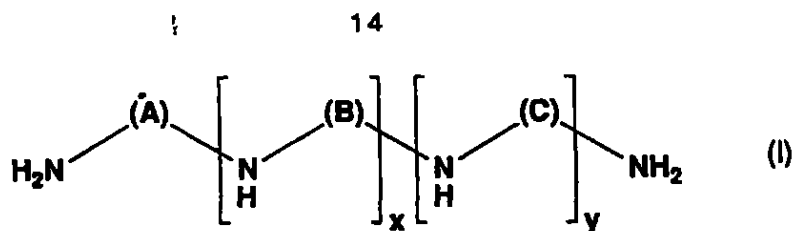
Vegetable-based fuel oils are also suitable, for example rape seed oil or ester
10 derivatives of rape seed oil, especially rape seed oil methyl and ethyl esters. Such vegetable-based fuels are preferably used alone or blended with petroleum-derived fuel oils. Similarly, blends of oxygenates such as alcohols, diols and/or ethers with petroleum derived fuel oils may be advantageously used.

15 The liquid hydrocarbon fuels preferred in accordance with the first, second, fourth, sixth and seventh aspects of the invention may further contain any of the additives customarily present in such liquids, or known from the literature. For example, where the fuel is a gasoline fuel, it may contain anti-knock additives
20 such as tetraethyl lead or cyclopentadienyl-manganese tricarbonyl compounds, or derivatives. Further, the gasoline may contain one or more dispersant or detergent additives, for example the hydrocarbyl-substituted amines well-known in the art. Other additives commonly present include plasticiser esters, for example adipates and mixtures thereof, scavengers, anti-oxidants, ignition
25 improvers, metal deactivators, metallic salts useful as valve recession inhibitors, for example sodium salts of alkyl benzene sulphonic acids, and oxygenates such as alcohols and ethers.

Where the fuel is a middle distillate fuel oil, the fuel may contain one or more low
30 temperature flow-improving additives known in the art.

In a eighth aspect therefore, this invention claims the use, for suppression or inhibition of the foaming tendencies of an organic liquid of an additive
35 comprising both a product obtainable by the reaction between

(a) a polyamine of the formula (I)

102
100

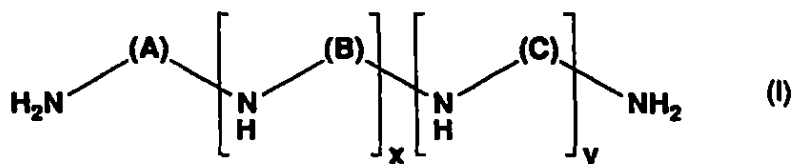
wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group, and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10, and

(b) a carboxylic acylating agent

and one or more low temperature flow improving additives

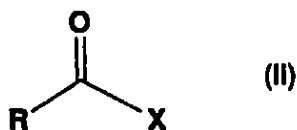
In a ninth aspect, this invention claims a liquid composition comprising a major proportion of an organic liquid and a minor proportion of an additive comprising both a fully acylated product of reaction between

(a) a polyamine of the formula (I)



wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10, and

(b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)



wherein R represents a hydrocarbyl group, and X represents a leaving group, provided that (b) is not phenylsteanic acid, isosteanic acid or tall-oil fatty acid,

and one or more low temperature flow improving additives

Preferred under the eighth and ninth aspects are those products of reaction wherein reactant (a) is selected from those polyamines preferred under the first
5 three aspects of the invention Also preferred are those organic liquids preferred under the first second sixth and seventh aspects

The one or more aforementioned low temperature flow improving additives may be selected from the group comprising

10

(i) a comb polymer

(ii) a polyoxyalkylene ester ether ester/ether or a mixture thereof

15 (iii) an ethylene/unsaturated ester copolymer

(iv) a polar, organic, nitrogen-containing wax crystal growth inhibitor,

(v) a hydrocarbon polymer

20

(vi) sulphur carboxy compounds and

(vii) hydrocarbylated aromatics

25 Such low temperature flow improvers will now be discussed in more detail

(i) **Comb Polymers**

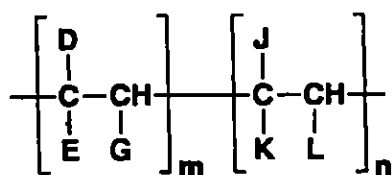
Comb polymers are polymers in which hydrocarbyl groups are pendant from a
30 polymer backbone and are discussed in "Comb-Like Polymers Structure and Properties" N A Platé and V P Shibaev, J Poly Sci Macromolecular Revs , 8, p 117 to 253 (1974)

Advantageously, the comb polymer is a homopolymer having side chains
35 containing at least 6 and preferably at least 10, carbon atoms or a copolymer having at least 25 and preferably at least 40 more preferably at least 50, molar

104
102

per cent of units having side chains containing at least 6 and preferably at least 10, carbon atoms

As examples of preferred comb polymers there may be mentioned those of the
5 general formula



- where D = R¹¹ COOR¹¹ OCOR¹¹ R¹²COOR¹¹ or OR¹¹
10 E = H, CH₃ D or R¹²
G = H or D
J = H, R¹² R¹²COOR¹¹ or an aryl or heterocyclic group
K = H, COOR¹² OCOR¹² OR¹² or COOH
L = H R¹² COOR¹² OCOR¹² or aryl
15 R¹¹ ≥ C₁₀ hydrocarbyl
R¹² ≥ C₁ hydrocarbyl

and m and n represent mole ratios m being within the range of from 1.0 to 0.4 n being in the range of from 0 to 0.6 R¹¹ advantageously represents a
20 hydrocarbyl group with from 10 to 30 carbon atoms, and R¹² advantageously represents a hydrocarbyl group with from 1 to 30 carbon atoms

The comb polymer may contain units derived from other monomers if desired or required It is within the scope of the invention to include two or more different
25 comb copolymers

These comb polymers may be copolymers of maleic anhydride or fumaric acid and another ethylenically unsaturated monomer e.g. an α-olefin or an unsaturated ester for example vinyl acetate It is preferred but not essential that
30 equimolar amounts of the comonomers be used although molar proportions in the range of 2 to 1 and 1 to 2 are suitable Examples of olefins that may be copolymerized with e.g. maleic anhydride include 1-decene 1-dodecene 1-tetradecene 1-hexadecene and 1-octadecene

- The copolymer may be esterified by any suitable technique and although preferred it is not essential that the maleic anhydride or fumaric acid be at least 50% esterified. Examples of alcohols which may be used include *n*-decan-1-ol, *n*-dodecan-1-ol, *n*-tetradecan-1-ol, *n*-hexadecan-1-ol, and *n*-octadecan-1-ol.
- 5 The alcohols may also include up to one methyl branch per chain, for example, 1-methylpentadecan-1-ol, 2-methyltridecan-1-ol. The alcohol may be a mixture of normal and single methyl branched alcohols. It is preferred to use pure alcohols rather than the commercially available alcohol mixtures but if mixtures are used the R^{12} refers to the average number of carbon atoms in the alkyl
- 10 group. If alcohols that contain a branch at the 1 or 2 positions are used R^{12} refers to the straight chain backbone segment of the alcohol.
- These comb polymers may especially be fumarate or itaconate polymers and copolymers such as for example those described in European Patent
- 15 Applications 153 176, 153 177 and 225 688, and WO 91/16407.
- Particularly preferred fumarate comb polymers are copolymers of alkyl fumarates and vinyl acetate in which the alkyl groups have from 12 to 20 carbon atoms, more especially polymers in which the alkyl groups have 14 carbon atoms or in
- 20 which the alkyl groups are a mixture of C_{14}/C_{16} alkyl groups, made, for example, by solution copolymerizing an equimolar mixture of fumaric acid and vinyl acetate and reacting the resulting copolymer with the alcohol or mixture of alcohols which are preferably straight chain alcohols. When the mixture is used it is advantageously a 1:1 by weight mixture of normal C_{14} and C_{16} alcohols.
- 25 Furthermore mixtures of the C_{14} ester with the mixed C_{14}/C_{16} ester may advantageously be used. In such mixtures the ratio of C_{14} to C_{14}/C_{16} is advantageously in the range of from 1:1 to 4:1, preferably 2:1 to 7:2, and most preferably about 3:1 by weight. The particularly preferred fumarate comb
- 30 polymers may, for example, have a number average molecular weight in the range of 1,000 to 100,000, preferably 1,000 to 30,000, as measured by Vapour Phase Osmometry (VPO).
- Other suitable comb polymers are the polymers and copolymers of α -olefins and esterified copolymers of styrene and maleic anhydride and esterified
- 35 copolymers of styrene and fumaric acid, mixtures of two or more comb polymers may be used in accordance with the invention and, as indicated above, such use may be advantageous.

(ii) Polyoxyalkylene Compounds

Examples are polyoxyalkylene esters ethers, ester/ethers and mixtures thereof,
 5 particularly those containing at least one, preferably at least two C₁₀ to C₃₀
 linear saturated alkyl groups and a polyoxyalkylene glycol group of molecular
 weight up to 5 000 preferably 200 to 5 000, the alkyl group in said
 polyoxyalkylene glycol containing from 1 to 4 carbon atoms. These materials
 form the subject of European Patent Publication 0 061 895 A2. Other such
 10 additives are described in United States Patent 4 491 455.

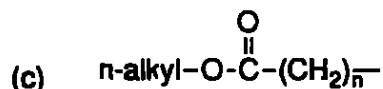
The preferred esters ethers or ester/ethers which may be used may be
 structurally depicted by the formula



where R³ and R⁴ are the same or different and may be

(a) n-alkyl

20



n being, for example 1 to 30 the alkyl group being linear and saturated and
 containing 10 to 30 carbon atoms and A representing the polyalkylene segment
 of the glycol in which the alkylene group has 1 to 4 carbon atoms, such as a
 30 polyoxymethylene, polyoxyethylene or polyoxytrimethylene moiety which is
 substantially linear some degree of branching with lower alkyl side chains (such
 as in polyoxypropylene glycol) may be present but it is preferred that the glycol is
 substantially linear. A may also contain nitrogen.

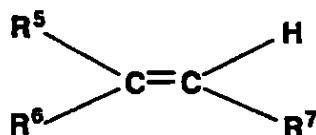
Examples of suitable glycols are substantially linear polyethylene glycols (PEG) and polypropylene glycols (PPG) having a molecular weight of about 100 to 5,000 preferably about 200 to 2,000. Esters are preferred and fatty acids containing from 10-30 carbon atoms are useful for reacting with the glycols to form the ester additives. It being preferred to use a C₁₈-C₂₄ fatty acid, especially behenic acid. The esters may also be prepared by esterifying polyethoxylated fatty acids or polyethoxylated alcohols.

Polyoxyalkylene diesters, diethers, ether/esters and mixtures thereof are suitable as additives, diesters being preferred for use in narrow boiling distillates when minor amounts of monoethers and monoesters (which are often formed in the manufacturing process) may also be present. It is important for additive performance that a major amount of the dialkyl compound is present. In particular, stearic or behenic diesters of polyethylene glycol, polypropylene glycol or polyethylene/polypropylene glycol mixtures are preferred.

Other examples of polyoxyalkylene compounds are those described in Japanese Patent Publication Nos 2-51477 and 3-34790 (both Sanyo), and the esterified alkoxyated amines described in EP-A-117,108 and EP-A-326,356 (both Nippon Oil and Fats).

(iii) Ethylene/Unsaturated Ester Copolymers

Ethylene copolymer flow improvers have a polymethylene backbone divided into segments by oxyhydrocarbon side chains, i.e. ethylene unsaturated ester copolymer flow improvers. The unsaturated monomers copolymerizable with ethylene to form the copolymers include unsaturated mono and diesters of the general formula



wherein R⁵ represents hydrogen or a methyl group,

R⁶ represents a -OOCR⁸ or -COOR⁸ group wherein R⁸ represents hydrogen or a C₁ to C₂₈, preferably C₁ to C₁₆ more preferably a C₁ to C₈, straight or branched

chain alkyl group provided that R^8 does not represent hydrogen when R^6 represents $-\text{COOR}^8$, and R^7 is hydrogen or COOR^8

- 5 The monomer, when R^6 and R^7 are hydrogen and R^5 is $-\text{OOCR}^8$, includes vinyl alcohol esters of C_1 to C_{29} , preferably C_1 to C_5 , monocarboxylic acids, and preferably C_2 to C_{29} more preferably C_1 to C_5 monocarboxylic acids most preferably C_2 to C_5 monocarboxylic acids. Examples of vinyl esters which may be copolymerized with ethylene include vinyl acetate, vinyl propionate and vinyl butyrate or isobutyrate, vinyl acetate and vinyl propionate being preferred.
- 10 Preferably, the copolymers contain from 5 to 40 wt% of the vinyl ester, more preferably from 10 to 35 wt% vinyl ester [change to molar]. They may also be in the form of mixtures of two copolymers such as those described in US Patent 3 961,916. Preferably number average molecular weight, as measured by
- 15 vapour phase osmometry, of the copolymer is 1 000 to 10 000, more preferably 1,000 to 5,000. If desired, the copolymers may be derived from additional comonomers e.g. they may be terpolymers or tetrapolymers or higher polymers, for example where the additional comonomer is isobutylene or diisobutylene.
- 20 Such copolymers may also be made by transesterification, or by hydrolysis and re-esterification, of an ethylene unsaturated ester copolymer to give a different ethylene unsaturated ester copolymer. For example, ethylene vinyl hexanoate and ethylene vinyl octanoate copolymers may be made in this way, e.g. from an ethylene vinyl acetate copolymer.

25

(iv) Polar Organic, Nitrogen-containing Compounds

-

- The oil-soluble polar nitrogen compound is either ionic or non-ionic and is capable of acting as a wax crystal growth inhibitor in fuels. It comprises for
- 30 example one or more of the compounds (a) to (c) as follows

35

- (a) An amine salt and/or amide formed by reacting at least one molar proportion of a hydrocarbyl substituted amine with a molar proportion of a hydrocarbyl acid having 1 to 4 carboxylic acid groups or its anhydride.

Ester/amides may be used containing 30 to 300 preferably 50 to 150 total carbon atoms. These nitrogen compounds are described in US Patent

4 211 534 Suitable amines are usually long chain C₁₂-C₄₀ primary, secondary tertiary or quaternary amines or mixtures thereof but shorter chain amines may be used provided the resulting nitrogen compound is oil soluble and therefore normally contains about 30 to 300 total carbon atoms. The nitrogen compound preferably contains at least one straight chain C₈ to C₄₀, preferably C₁₄ to C₂₄ alkyl segment.

Suitable amines include primary, secondary, tertiary or quaternary, but preferably are secondary. Tertiary and quaternary amines can only form amine salts. Examples of amines include tetradecyl amine, cocoamine, and hydrogenated tallow amine. Examples of secondary amines include dioctadecyl amine and methyl-behenyl amine. Amine mixtures are also suitable such as those derived from natural materials. A preferred amine is a secondary hydrogenated tallow amine of the formula HNR⁹R¹⁰ wherein R⁹ and R¹⁰ are alkyl groups derived from hydrogenated tallow fat composed of approximately 4% C₁₄, 31% C₁₆, 59% C₁₈.

Examples of suitable carboxylic acids and their anhydrides for preparing the nitrogen compounds include cyclohexane 1,2 dicarboxylic acid, cyclohexene 1,2 dicarboxylic acid, cyclopentane 1,2 dicarboxylic acid and naphthalene dicarboxylic acid, and 1,4-dicarboxylic acids including dialkyl spirobis lactone. Generally these acids have about 5-13 carbon atoms in the cyclic moiety. Preferred acids useful in the present invention are benzene dicarboxylic acids such as phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. Phthalic acid or its anhydride is particularly preferred. The particularly preferred compound is the amide-amine salt formed by reacting 1 molar portion of phthalic anhydride with 2 molar portions of dihydrogenated tallow amine. Another preferred compound is the diamide formed by dehydrating this amide-amine salt.

Other examples are long chain alkyl or alkylene substituted dicarboxylic acid derivatives such as amine salts of monoamides of substituted succinic acids, examples of which are known in the art and described in US-A-4 147 520, for example. Suitable amines may be those described above.

Other examples are condensates such as described in EP-A-327 423.

- (b) A chemical compound comprising or including a cyclic ring system, the compound carrying at least two substituents of the general formula (I) below on the ring system

5



10

where A is an aliphatic hydrocarbyl group that is optionally interrupted by one or more hetero atoms and that is straight chain or branched, and R^{13} and R^{14} are the same or different and each is independently a hydrocarbyl group containing 9 to 40 carbon atoms optionally interrupted by one or more hetero atoms the substituents being the same or different and the compound optionally being in the form of a salt thereof

15

Preferably, A has from 1 to 20 carbon atoms and is preferably a methylene or polymethylene group

20

Examples of substituted hydrocarbyl groups include 2-hydroxyethyl 3-hydroxypropyl 4-hydroxybutyl 2-ketopropyl ethoxyethyl and propoxypropyl The groups may also or alternatively contain atoms other than carbon in a chain or ring otherwise composed of carbon atoms Suitable hetero atoms include for example, nitrogen, sulphur and, preferably, oxygen

25

The cyclic ring system may include homocyclic, heterocyclic, or fused polycyclic assemblies or a system where two or more such cyclic assemblies are joined to one another and in which the cyclic assemblies may be the same or different Where there are two or more such cyclic assemblies the substituents of the general formula (I) may be on the same or different assemblies, preferably on the same assembly

30

Preferably, the or each cyclic assembly is aromatic more preferably a benzene ring Most preferably, the cyclic ring system is a single benzene ring when it is preferred that the substituents are in the ortho or meta positions, which benzene ring may be optionally further substituted

35

The ring atoms in the cyclic assembly or assemblies are preferably carbon atoms but may for example include one or more ring N, S or O atom in which case or cases the compound is a heterocyclic compound

5 Examples of such polycyclic assemblies include

- (i) condensed benzene structures such as naphthalene, anthracene, phenanthrene and pyrene
- 10 (ii) condensed ring structures where none of or not all of the rings are benzene such as azulene indene, hydroindene fluorene, and diphenylene oxide
- (iii) rings joined "end-on" such as diphenyl,
- 15 (iv) heterocyclic compounds such as quinoline, indole 2,3 dihydroindole, benzofuran coumann isocoumann benzothiophen carbazole and thiodiphenylamine,
- 20 (v) non-aromatic or partially saturated ring systems such as decalin (i.e. decahydronaphthalene) α -pinene cardinene and bornylene, and
- (vi) three dimensional structures such as norbornene, bicycloheptane
- 25 (i.e. norbornane), bicyclooctane, and bicyclooctene

Each hydrocarbyl group constituting R¹³ and R¹⁴ in the invention (Formula I) may for example be an alkyl or alkylene group or a mono- or poly-alkoxyalkyl group. Preferably, each hydrocarbyl group is a straight

30 chain alkyl group. The number of carbon atoms in each hydrocarbyl group is preferably 16 to 40 more preferably 16 to 24.

Also it is preferred that the cyclic system is substituted with only two substituents of the general formula (I) and that A is a methylene group

35

Examples of salts of the chemical compounds are the acetate and the hydrochloride

The compounds may conveniently be made by reducing the corresponding amide which may be made by reacting a secondary amine with the appropriate acid chloride, and

5

- (c) A condensate of long chain primary or secondary amine with a carboxylic acid-containing polymer

10

Specific examples include polymers such as described in GB-A-2 121,807 FR-A-2,592,387 and DE-A-3,941,561, and also esters of telemer acid and alkanoloamines such as described in US-A-4,639,256, a long chain epoxide/amine reaction product which may optionally be further reacted with a polycarboxylic acid, and the reaction product of an amine containing a branched carboxylic acid ester an epoxide and a

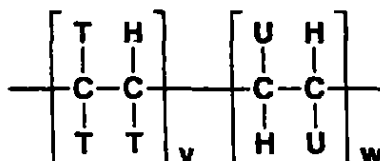
15

mono-carboxylic acid polyester such as described in US-A-4 631 071

(v) Hydrocarbon Polymers

Examples are those represented by the following general formula

20



where T = H or R¹⁵

U = H T or aryl

25

R¹⁵ = C₁ C₃₀ hydrocarbyl

and v and w represent mole ratios v being within the range 1.0 to 0.0, w being within the range 0.0 to 1.0

30

These polymers may be made directly from ethylenically unsaturated monomers or indirectly by hydrogenating the polymer made from monomers such as isoprene and butadiene

- Preferred hydrocarbon polymers are copolymers of ethylene and at least one α -olefin, having a number average molecular weight of at least 30,000. Preferably the α -olefin has at most 20 carbon atoms. Examples of such olefins are propylene, 1-butene, isobutene, n-octene-1, isooctene-1, n-decene-1 and n-dodecene-1. The copolymer may also comprise small amounts, e.g. up to 10% by weight of other copolymerizable monomers, for example olefins other than α -olefins, and non-conjugated dienes. The preferred copolymer is an ethylene-propylene copolymer. It is within the scope of the invention to include two or more different ethylene- α -olefin copolymers of this type.
- The number average molecular weight of the ethylene- α -olefin copolymer is, as indicated above, at least 30,000 as measured by gel permeation chromatography (GPC) relative to polystyrene standards, advantageously at least 60,000 and preferably at least 80,000. Functionally no upper limit arises but difficulties of mixing result from increased viscosity at molecular weights above about 150,000 and preferred molecular weight ranges are from 60,000 and 80,000 to 120,000.
- Advantageously the copolymer has a molar ethylene content between 50 and 85 per cent. More advantageously, the ethylene content is within the range of from 57 to 80%, and preferably it is in the range from 58 to 73% more preferably from 62 to 71%, and most preferably 65 to 70%.
- Preferred ethylene- α -olefin copolymers are ethylene-propylene copolymers with a molar ethylene content of from 62 to 71% and a number average molecular weight in the range 60,000 to 120,000, especially preferred copolymers are ethylene-propylene copolymers with an ethylene content of from 62 to 71% and a molecular weight from 80,000 to 100,000.
- The copolymers may be prepared by any of the methods known in the art, for example using a Ziegler type catalyst. Advantageously the polymers are substantially amorphous, since highly crystalline polymers are relatively insoluble in fuel oil at low temperatures.
- The additive composition may also comprise a further ethylene- α -olefin copolymer, advantageously with a number average molecular weight of at most 7500, advantageously from 1,000 to 6,000 and preferably from 2,000 to 5,000.

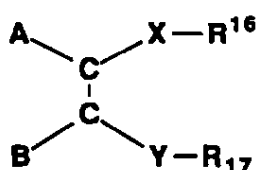
as measured by vapour phase osmometry Appropriate α -olefins are as given above, or styrene with propylene again being preferred Advantageously the ethylene content is from 60 to 77 molar per cent although for ethylene-propylene copolymers up to 86 molar per cent by weight ethylene may be employed with
5 advantage

Examples of hydrocarbon polymers are described in WO-A-9 111 488

(vi) Sulphur Carboxy Compounds

10

Examples are those described in EP-A-0,261,957 which describes the use of compounds of the general formula



15

in which $-\text{Y}-\text{R}^{17}$ is $\text{SO}_3(^{+})\text{NR}_3^{18}\text{R}^{17}$ $-\text{SO}_3(^{+})\text{HNR}_2^{18}\text{R}^{17}$

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

$\text{SO}_2\text{NR}^{18}\text{R}^{17}$ or SO_3R^{17}

20

$-\text{X}-\text{R}^{16}$ is $-\text{Y}-\text{R}^{17}$ or $-\text{CONR}^{18}\text{R}^{16}$

$\text{CO}_2(^{+})\text{NR}_3^{18}\text{R}^{16}$ $\text{CO}_2(^{+})\text{HNR}_2^{18}\text{R}^{16}$,

$-\text{R}^{19}-\text{COOR}^{16}$ $-\text{NR}^{18}\text{COR}^{16}$

$-\text{R}^{19}\text{OR}^{16}$ $-\text{R}^{19}\text{OCOR}^{16}$ $-\text{R}^{19}\text{R}^{16}$

$-\text{N}(\text{COR}^{18})\text{R}^{16}$ or $\text{Z} (^{+})\text{NR}_3^{18}\text{R}^{16}$,

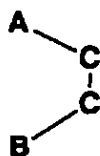
25

$-\text{Z} (^{+})$ is $\text{SO}_3(^{+})$ or $-\text{CO}_2(^{+})$

R^{16} and R^{17} are alkyl, alkoxyalkyl or polyalkoxyalkyl containing at least 10 carbon atoms in the main chain,

30 R^{18} is hydrocarbyl and each R^{18} may be the same or different and R^{19} is absent or is C_1 to C_5 alkylene and in

27



the carbon-carbon (C-C) bond is either a) ethylenically unsaturated when A and B may be alkyl, alkenyl or substituted hydrocarbyl groups or b) part of a cyclic structure which may be aromatic, polynuclear aromatic or cyclo-aliphatic, it is preferred that X R¹⁶ and Y-R¹⁷ between them contain at least three alkyl, alkoxyalkyl or polyalkoxyalkyl groups

10 (vi) Hydrocarbylated-Aromatics

These materials are condensates comprising aromatic and hydrocarbyl parts. The aromatic part is conveniently an aromatic hydrocarbon which may be unsubstituted or substituted with, for example, non-hydrocarbon substituents.

Such aromatic hydrocarbon preferably contains a maximum of these substituent groups and/or three condensed rings, and is preferably naphthalene. The hydrocarbyl part is a hydrogen and carbon containing part connected to the rest of the molecule by a carbon atom. It may be saturated or unsaturated, and straight or branched and may contain one or more hetero-atoms provided they do not substantially affect the hydrocarbyl nature of the part. Preferably the hydrocarbyl part is an alkyl part, conveniently having more than 8 carbon atoms. The molecular weight of such condensates may, for example, be in the range of 2,000 to 200,000 such as 2,000 to 20,000 preferably 2,000 to 8,000. Examples are known in the art, primarily as lube oil pour depressants and as dewaxing aids as mentioned hereinbefore, they may, for example, be made by condensing a halogenated wax with an aromatic hydrocarbon. More specifically, the condensation may be a Friedel-Crafts condensation where the halogenated wax contains 15 to 60 e.g. 16 to 50 carbon atoms has a melting point of about 200 to 400°C and has been chlorinated to 5 to 25 wt% chlorine, e.g. 10 to 18 wt%.

Another way of making similar condensates may be from olefins and the aromatic hydrocarbons.

Multicomponent additive systems may be used and the ratios of additives to be used will depend on the fuel to be treated.

Middle distillate fuel oils may contain one or more other additives. Particularly noteworthy additives are the ashless dispersants which are described in numerous patent specifications, such as EP-A-0 482 253. Further examples
5 include macrocyclic ashless dispersants, cetane improvers, polymers of monoolefins, metallic-based combustion improvers such as ferrocene, corrosion inhibitors, anti-oxidants, reodorants, and antiwear additives.

In accordance with all use and liquid composition aspects, the quantity of
10 reaction product in the liquid is usually in excess of 0.00005% (weight of additive per weight of organic liquid).

The maximum quantity employed does not appear to be critical, appearing in practice to be governed by economics and choice. However, particularly
15 suitable quantities lie in the range of 0.00005% to 5.0% weight of product per weight of organic liquid. More preferably, the product may be employed in the range 0.0001% to 0.5%, more preferably still 0.0005% to 0.1%, and most preferably 0.0005% to 0.01% weight per weight of fuel.

20 The reaction products may be introduced into the organic liquids in the form of a concentrate. In such a concentrate the product(s) may be dissolved in a solvent at a concentration within wide limits according to the needs and restrictions of the specific application, for example from 1/90, such as 10/80, per cent (weight-weight). Examples of suitable solvents are hydrocarbons or oxygen-
25 containing hydrocarbons such as kerosene, aromatic naphthas, and mineral lubricating oils. Optionally, co-additives such as those earlier described may be present, depending upon the organic liquid to be treated and the demands of each circumstance.

30 The various aspects of the invention will now be illustrated by way of example only as follows.

EXAMPLES OF REACTION PRODUCTS**Example 1**

- 5 Oleic acid (282 g 1.0 moles) was dissolved in toluene (250 ml). Diethylene
tramine (DETA) (34.3 g, 0.33 moles) was dissolved in toluene (100 ml), the
slight stoichiometric excess of oleic acid being used to ensure subsequent
acylation of every amino group. The amine solution was added slowly to the
10 stirred solution of the acid over one hour. During this addition there was an
exotherm and the reaction temperature increased by 13 °C. When the addition
of the amine was complete, the reaction mixture was heated to reflux for 7 hours
and 45 minutes. During the reflux water (17 ml, theory = 18 ml) was
collected in a Dean & Stark trap. At the end of the reflux the toluene was
removed by distilling the reaction mixture to a pot temperature of 150 °C. Final
15 traces of solvent were removed from the product by applying a vacuum of
500 mm Hg.

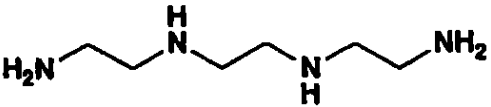
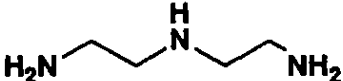
- The product obtained was a waxy solid. The IR spectrum of the product showed
no trace of oleic acid (peak at 1711 wavenumbers). There were, however,
20 peaks at 1665 and 1590 wavenumbers consistent with the formation of
secondary and tertiary amide groups, i.e. that acylation had been essentially full.

Examples 2 and 3

- 25 Analogous reaction conditions were employed to generate fully-acylated
reaction products as illustrated in Table I below.

418
116

Table I

Ex No	Reactants		Ratio of a b used
	(a) polyamine	(b) monocarboxylic acylating agent	
2		oleic acid	slightly greater than 1 4
3		tall oil fatty acid	slightly greater than 1 3

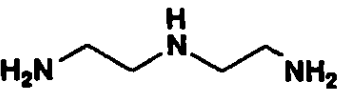
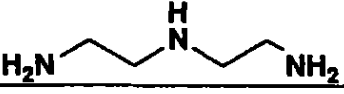
Examples 4 and 5

5

Reaction conditions analogous to those used for the synthesis of the previous examples 1-3 were employed in the reaction of one mole of diethylene tramine with two moles of monocarboxylic acylating agent as shown in Table II

10

Table II

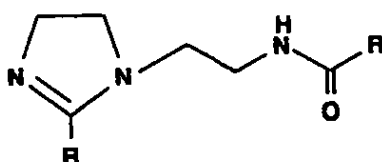
Example No	Reactants	
	(a) polyamine	(b) monocarboxylic acylating agent
4		stearic acid
5		tall oil fatty acid

In both examples the major product was of the form

15

119

31



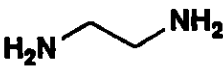
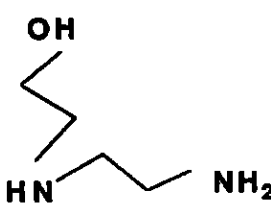
where the acylating agent (b) corresponds to RCOOH, i.e. still a fully-acylated product within the meaning of this specification, every amino group of the
5 polyamine having undergone reaction upon addition of acylating agent (b) and three moles of water per mole of DETA having been evolved

Examples 6 to 14

- 10 Reaction conditions analogous to those used for the synthesis of Examples 1-3 were employed to generate products according to the use and liquid composition aspects of the invention, as illustrated in Table III below

120
178

Table III

Example No	Reactants	
	(a) polyamine	(b) monocarboxylic acylating agent
6		stearic acid
7	" - "	oleic acid
8	" - "	cecanoic acid
9	"	coco fatty acid
10	" - "	tall-oil fatty acid
11	" - "	1:1 mixture of coco and tall-oil fatty acids
12		coco fatty acid
13	" - "	cecanoic acid
14	"	stearic acid

In each example, one mole of polyamine was reacted with slightly in excess of two moles of acylating agent

Examples of Use and Liquid Composition Aspects

Examples 1-14 were tested for their effects on the foaming tendencies of organic liquids

12+
119

In the following Experiments A B and C the procedure used to assess foaming tendency involved the hand-shaking of 100 ml of test liquid in a previously-cleaned and dried 4 oz bottle the bottle then being placed in normal attitude on a stationary, flat surface The subsequent length of time (in seconds) over which the foam generated by shaking collapsed sufficiently to reveal a clear area of liquid surface was recorded as a measure of foaming tendency, longer foam collapse times indicating greater foam stability

Experiment A

For the purposes of this experiment two conventional European diesel fuels showing a pronounced tendency to foam were selected as suitable organic liquids Each diesel fuel possessed the following characteristics

Diesel Fuel V

Test Description	Method/Designation	Result
PAAR Density	D4052/IP365	0 8399
KV 40C	D445/IP71	2 825
Cloud Point	IP219/D2500 (auto)	-6°C
Pour Point	D97/IP15	-27°C
Sulphur %wt	XRF RD/86/10	0 20

34

	Distillation by D86/IP123 method	Vol% Off IBP	Temp °C
		5	148
		10	194
		20	209
5		30	229
		40	248
		50	263
		60	275
10		70	286
		80	298
		90	312
		95	331
		FBP	345
15			367

Diesel Fuel W

A conventional European diesel fuel of similar characteristics to fuel V

- 20 Previously-exemplified reaction products were added to samples of each test fuel, foam collapse times after 30 seconds of shaking being measured in accordance with the prescribed method and shown in Table IV below

123
121

Table IV

Additive Example No		Foam Collapse Time (s) of Test Fuel @ given additive treat-rate			
		0	0 001% (w/w)	0 002% (w/w)	0 003% (w/w)
Base Fuel	V	32		-	-
	W	53	-	-	-
3			24	28	27
			-	-	-
5			6	-	-
			11	-	-
7			21	41	32
			62	-	-
8			21	26	25
			58	-	-
11			7	7	6
			8	-	-
12			26	-	10
			-	-	-
14			24	-	17
			-	-	-

5 For each reaction product the first figure in a given column indicates foam collapse time in diesel fuel V the second figure the time in diesel fuel W All figures are the average of two tests The character - indicates an untested combination of fuel and reaction product

124
122**Experiment B**

The effect of Example 6 on the foam-collapse time of two further diesel fuels X and Y, similar in characteristics to fuels V and W previously described, was compared with a proprietary organo-silicon block copolymer of the class hereinbefore described known to be effective in reducing the foaming tendency of diesel fuels and referred to as Comparative Example A

Example 6 was added to each fuel as part of a proprietary additive Concentrate C of specific gravity 0.89. Concentrate C contained 4.5% volume of Example 6, in admixture with further additives and diluent

Within this concentrate only Example 6 is believed to exhibit a significant effect on fuel foaming tendency

The results of this testing are shown in the Figures 1 and 2 attached

Experiment C

The effect of Examples 1 and 2 on the foam-collapse time of a fifth diesel fuel Z, also similar in characteristics to fuels V and W previously described, was measured using the prescribed test, modified such that the shaking period was shortened to 15 seconds. The results are shown below in Table V

Table V

Additive Example No	Foam Collapse Time (s) of Test Fuel @ given additive treat-rate		
	0	0.001% (w/w)	0.005% (w/w)
Base Fuel Z	56	-	-
1	-	20	19
2	-	37	28

All results are the average of two tests. As before the character '-' indicates an untested combination

125
123

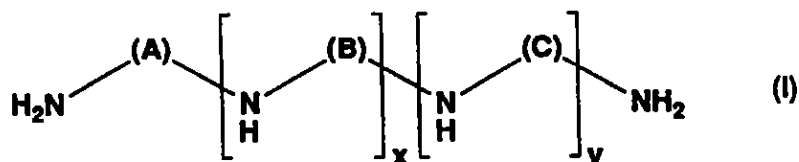
The additives of this invention are thus effective as inhibitors of the foaming tendencies of organic liquids particularly petroleum fuels. In addition, their silicon-free composition precludes the formation and emission of particles of silicon oxides upon combustion, moreover the absence of other ash-producing elements ensures that their contribution to particulate emissions will be negligible.

Claims

- 1 The use, for suppression or inhibition of the foaming tendencies of an organic liquid, of a product obtainable by the reaction between

5

- (a) a polyamine of the formula (I)



10

wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10, and

- (b) a carboxylic acylating agent

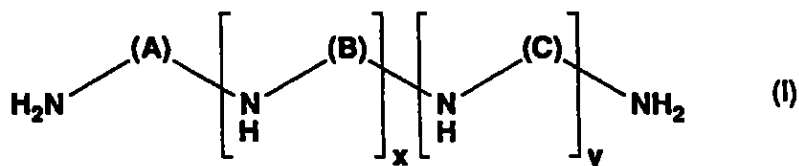
15

provided that when the sum of x and y is 0 and (b) is selected from the group consisting of stearoyl, palmitoyl, myristoyl, lauroyl and oleoyl acylating agents, A does not represent ethylene or trimethylene

20

- 2 The use, for suppression or inhibition of the foaming tendencies of an organic liquid, of a product obtainable by the reaction between

- (a) a polyamine of the formula (I)



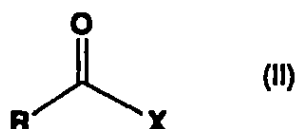
25

wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group and x and y are integers whose sum is in the range from 1 to 10, and

30

- (b) a carboxylic acylating agent

- 3 The use according to claim 1 or claim 2 wherein said product is formed by the reaction between one mole of the polyamine and at least two moles of the carboxylic acylating agent
- 5 4 The use according to any of the preceding claims wherein said product is formed by the complete acylation of the polyamine by the carboxylic acylating agent
- 10 5 The use according to any of claims 1 to 4 wherein acylating agent (b) is a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)

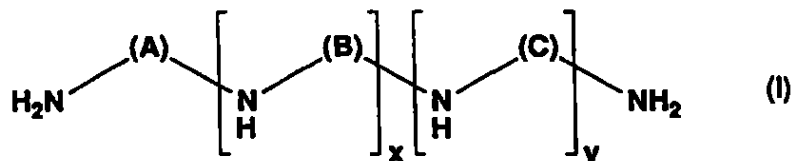


wherein R represents a hydrocarbyl group, and X represents a leaving group

- 15 6 The use according to claim 5 wherein the monocarboxylic acylating agent comprises a fatty acid composition
- 20 7 The use according to claim 5 or claim 6 wherein R represents a hydrocarbyl group containing from 10 to 30 carbon atoms
- 8 The use according to any of claims 5 to 7 wherein R represents a straight chain alkyl group
- 25 9 The use according to any of the preceding claims wherein the polyamine is a polyalkylene polyamine
- 30 10 The use according to any of claims 5 to 9 wherein said product is formed by the reaction between a polyalkylene polyamine and a monocarboxylic acylating agent selected from the group comprising secanoic acid and coco-fatty acid fraction or mixtures thereof
- 35 11 The use according to any one of the preceding claims wherein said product is present in the organic liquid in the concentration range of 0.00005 to 5.0% wt per weight of liquid

- 12 The use according to any one of the preceding claims wherein said organic liquid is a hydrocarbon fuel
- 5 13 The use according to claim 12 wherein said hydrocarbon fuel is a middle distillate fuel
- 14 A liquid composition comprising a major proportion of an organic liquid, and a minor proportion of an additive comprising a fully-acylated product of reaction
10 between

(a) a polyamine of the formula (I)

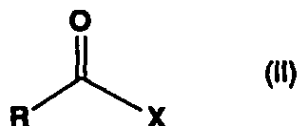


15

wherein A B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group, and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10 and

20

(b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)



25

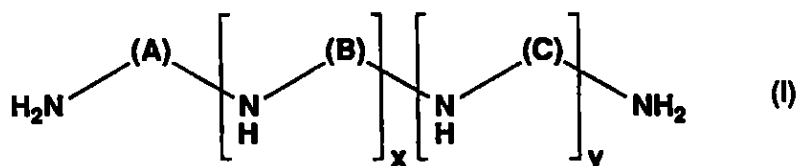
wherein R represents a hydrocarbyl group and X represents a leaving group, provided that (b) is not phenylsteanic acid isosteanic acid or tall-oil fatty acid,

30

provided that, when the sum of x and y is 0 and R is selected from the group consisting of n-heptadecyl, n-hexadecyl, n-tetradecyl, n-dodecyl and cis-9-heptadecenyl, A does not represent ethylene or trimethylene

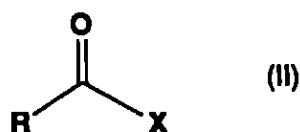
- 15 The liquid composition according to claim 14 wherein the sum of x and y is in the range from 1 to 10
- 16 An liquid composition according to claim 14 or claim 15 wherein said organic liquid is a hydrocarbon fuel
- 17 A liquid composition according to claim 16 wherein said liquid hydrocarbon fuel is a middle distillate fuel
- 18 A fully-acylated product of reaction between

(a) a polyamine of the formula (I)



wherein A, B and C may be the same or different and each represents a hydrocarbyl group, and x and y are integers whose sum is in the range from 1 to 10 and

(b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)



wherein R represents a hydrocarbyl group, and X represents a leaving group, provided that (b) is not phenylsteanc acid, isosteanc acid or tall-oil fatty acid

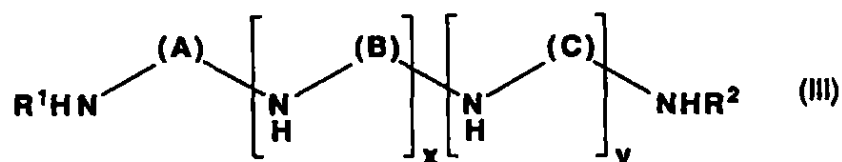
- 19 The liquid composition according to any of claims 14 to 17 or the product according to claim 18 wherein R represents a hydrocarbyl group containing from 10 to 30 carbon atoms

20 The liquid composition, or product according to claim 19 wherein R represents a straight chain alkyl group

21 A fully-acylated product of reaction between

5

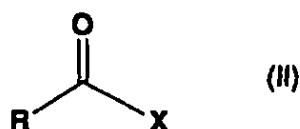
(a) a polyamine of the formula (III)



10 wherein A B and C may be the same or different and each represents a hydrocarbyl group, and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10, and wherein R¹ and R² may be the same or different and each represents hydrogen or a hydrocarbyl group, provided that both R¹ and R² are not hydrogen and

15

(b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)



20 wherein R represents a hydrocarbyl group and X represents a leaving group

22 A liquid composition a major proportion of an organic liquid and a minor proportion of an additive comprising the product of claim 21

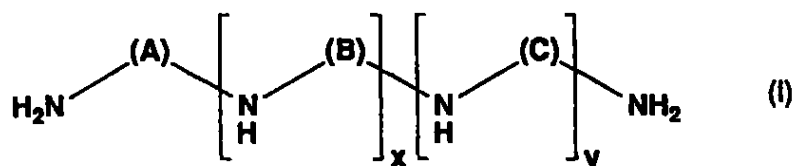
25 23 The use for suppression of inhibition of the foaming tendencies of an organic liquid of the product of claim 21

24 The product liquid composition or use according to any of claims 21 to 23 wherein R¹ and R² each independently represent hydrogen or an aliphatic hydrocarbyl group

30

- 25 The product liquid composition or use according to claim 24 wherein the aliphatic hydrocarbyl group is an alkyl oxyalkyl or hydroxyalkyl group
- 26 The use, for suppression or inhibition of the foaming tendencies of an organic liquid, of an additive comprising both a product obtainable by the reaction between

(a) a polyamine of the formula (I)



wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10, and

(b) a carboxylic acylating agent,

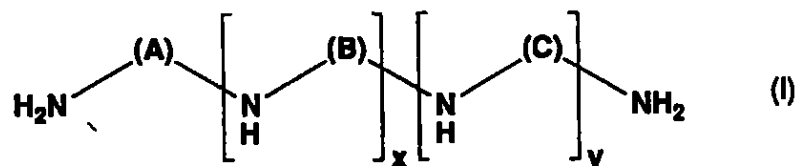
and one or more low temperature flow improving additives selected from the following

- (i) a comb polymer
- (ii) a polyoxyalkylene ester ether, ester/ether or a mixture thereof,
- (iii) an ethylene/unsaturated ester copolymer,
- (iv) a polar, organic, nitrogen-containing wax crystal growth inhibitor,
- (v) a hydrocarbon polymer,
- (vi) sulphur carboxy compounds and
- (vii) hydrocarbylated aromatics

- 27 A liquid composition comprising a major proportion of an organic liquid and a minor proportion of an additive comprising both a fully acylated product of reaction between

(a) a polyamine of the formula (I)

44



wherein A, B and C are the same or different and each represents a hydrocarbyl group, and x and y are integers whose sum is in the range from 0 to 10 and

(b) a monocarboxylic acylating agent of the formula (II)



wherein R represents a hydrocarbyl group, and X represents a leaving group provided that (b) is not phenylsteanic acid isosteanic acid or tall-oil fatty acid

and one or more low temperature flow improving additives selected from the following

- (i) a comb polymer
- (ii) a polyoxyalkylene ester, ether, ester/ether or a mixture thereof,
- (iii) an ethylene/unsaturated ester copolymer
- (iv) a polar, organic, nitrogen-containing wax crystal growth inhibitor,
- (v) a hydrocarbon polymer,
- (vi) sulphur carboxy compounds, and
- (vii) hydrocarbylated aromatics

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 679 151

21 N° d'enregistrement national

91 09084

51 Int Cl⁸ B 01 F 17/32 17/12 C 10 L 1/22, 1/24

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt 18 07 91

30 Priorité

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande 22 01 93 Bulletin 93/03

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche Se reporter à la fin du présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés

71 Demandeur(s) ELF AQUITAINE PRODUCTION —
FR et SOCIÉTÉ À RESPONSABILITÉ LIMITÉE
ANTICOR — FR

72 Inventeur(s) Groffe Jacques Rouet Jean et Chauvie
Dominique.

73 Titulaire(s)

74 Mandataire Ohresser François Elf Aquitaine
Production Département Propriété Industrielle

54 Additifs dispersants pour produits pétroliers.

57 L'invention a pour objet de nouveaux additifs pour pro-
duits pétroliers constitués d'un mélange d'un tensio actif
anionique de type acide alkylarylsulfonique et d'un ten-
sioactif cationique du type imidazoline
Le tensio actif de type imidazoline est un mélange de
composés de formules



FR 2 679 151 - A1



La présente invention a pour objet un nouvel additif ayant un effet dispersant sur les asphaltènes présents dans les pétroles bruts, les coupes pétrolières ou leurs mélanges

5 Les asphaltènes sont des composés hautement cycliques solubles dans les hydrocarbures aromatiques mais insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques Cette insolubilité peut entraîner, selon la nature plus ou moins aromatique du pétrole brut ou de la coupe pétrolière, une
10 précipitation et une sédimentation dans le milieu Ces phénomènes amènent la formation de dépôts sur la surface des matériels de traitement qui gênent leur exploitation et peut même entraîner leur arrêt

Jusqu'à maintenant ce phénomène, bien connu, a été
15 traité en aval de la production de pétrole brut Pour cela on applique au brut des traitements de désasphaltage effectués par précipitation, par exemple au moyen de n-pentane Par ailleurs pour éviter des problèmes au niveau des produits finis on procède à l'addition aux fiouls issus
20 des unités de fractionnement des composés, en général des tensioactifs, permettant de maintenir en suspension les particules asphalténiques résiduelles

On peut citer à titre d'exemples de tels composés, les acides acide alkylarylsulfoniques qui sont visés dans le
25 brevet US n° 4182613 du 8 janvier 1980 qui décrit par ailleurs largement l'ensemble des problèmes induits par la présence des asphaltènes dans les milieux hydrocarbonés

On peut également citer comme illustration de tels composés les agents tensioactifs cationiques, à bases
30 d'amines, utilisés en mélange dans les fiouls qui sont décrits dans le brevet français n° 8500662 du 17 janvier 1985

L'invention propose un nouvel additif qui permet de résoudre le problème de l'instabilité des pétroles bruts due
35 aux asphaltènes sans modifier de façon importante leurs caractéristiques physiques de façon qu'ils puissent être soumis sans difficulté aux chaînes de traitements ultérieurs

Ce problème est apparu à l'occasion de l'exploitation, relativement récente, des gisements de bruts lourds asphalténiques

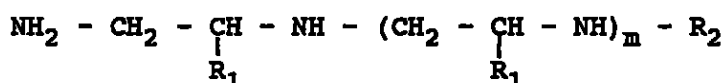
L'invention a pour objet un additif ayant une action
5 dispersante sur les asphaltènes présents dans les pétroles bruts ou les coupes pétrolières caractérisé en ce qu'il est constitué d'un mélange d'un tensioactif anionique du type acide alkylarylsulfonique et d'un tensioactif cationique du type imidazoline

10 Les acides alkylarylsulfoniques auront généralement de 10 à 70 atomes de carbone par molécule Le radical alkyl comportera généralement de 4 à 30 atomes de carbone et de préférence entre 12 et 30 Ce radical sera linéaire ou ramifié Le noyau arylique monocyclique ou polycyclique de
15 ces acides sulfoniques pourra comporter un ou deux radicaux alkyles

A titre d'exemples de composés alkylaromatiques convenant à la formation des acides sulfoniques de l'invention, on peut citer le dodécylbenzène le tétra-
20 décylbenzène, l'hexadécylbenzène, l'eicosylbenzène, le tétracosylbenzène, le dotriacosylbenzène, le didodecylbenzène, le butylnaphtalène, le dodecyldiphenylbenzène etc

Les tensioactifs cationiques de type imidazoline entrant dans la composition des additifs de l'invention sont
25 obtenus par réaction de déshydratation entre une molécule d'acide gras et une molécule de polyamine comportant au moins une fonction amine primaire placée en B d'une fonction amine primaire ou secondaire

La molécule de polyamine comportera en général de 2
30 à 8 atomes d'azote à fonction amine Elle répond à la formule générale suivante

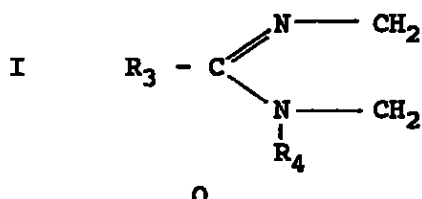


35 avec R_1 H ou CH_3
 R_2 H , CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
m entier de 0 à 6

Les acides gras réagissant avec la polyamine comportent au moins 12 et de préférence 18 ou plus atomes de carbone par molécule. La chaîne grasse peut contenir une ou plusieurs insaturations éthyléniques. Sur un plan pratique on utilisera généralement les acides gras issus des huiles naturelles telles que les huiles de tournesol, d'arachide, de colza, de soja, de poisson ou du tall oil.

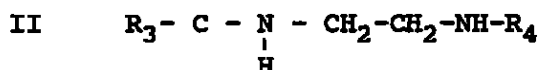
Les tensioactifs cationiques de type imidazoline ainsi obtenus répondent aux formules générales suivantes

10



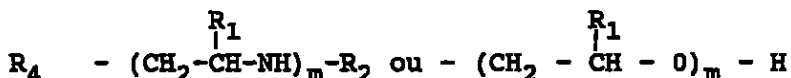
O

15



avec R_3 radical hydrocarboné alcoyle ou alcenyl ayant plus de 12 atomes de carbone

20



Les composés de formule I et II proviennent de la mise en oeuvre d'un même processus chimique dont le degré d'avancement varie. Ils sont donc en mélange dans des proportions variables qui dépendent des modalités de mise en oeuvre de la réaction de condensation de l'acide sur la polyamine.

De préférence le mélange contiendra plus de 30% poids du composé de formule I.

30

La quantité d'additif à ajouter au produit pétrolier à traiter, pétrole brut ou coupe pétrolière dépendra de la nature du produit pétrolier à traiter c'est-à-dire de la quantité et de la structure des asphaltènes présents.

En général la quantité d'additifs à ajouter est comprise entre 10 et 500 ppm (poids) et de préférence entre 25 et 100 ppm.

Le mélange constituant l'additif sera tel que le rapport pondéral tensioactifs anioniques/tensioactifs

cationiques sera compris entre 5 et 0,2 et de préférence entre 2,5 et 0,4

Les quantités optimales sont déterminées au cas par cas en fonction des asphaltènes présents dans les pétroles bruts ou les coupes pétrolières à traiter

L'objet de l'invention sera mieux compris à la lecture des exemples ci-après donnés à titre non limitatif

Exemple 1

La mesure comparative de l'efficacité des divers additifs comme agent dispersant des asphaltènes dans un milieu hydrocarboné est réalisée par la mise en oeuvre du protocole ci-après

- Les constituants asphalténiques du milieu hydrocarboné - pétrole brut ou coupe pétrolière - sont séparés du milieu par précipitation sélective au n-pentane selon une méthode classique

- Les constituants ainsi séparés sont mis en solution dans le xylène à raison de 10g/l

- La solution obtenue est mélangée avec un solvant d'hydrocarbures aliphatiques (white spirit) dans un rapport à 1 20 en volume

- Des échantillons du mélange sont introduits dans des éprouvettes graduées à 20ml, additionnés d'une quantité de 25 ppm (poids) de chacun des additifs testés et homogénéisés par agitation manuelle

- L'efficacité des additifs est déterminée en observant la décantation des asphaltènes après 24 heures de repos. On observe en effet l'apparition d'une surface nette de séparation entre la fraction solvant aliphatique qui ne contient plus d'asphaltènes (fraction claire et limpide) et la fraction aromatique contenant les asphaltènes (fraction opaque et fortement colorée)

La mesure de la hauteur de l'interface dans l'éprouvette permet de quantifier l'efficacité de l'additif utilisé

Dans les expériences ci-après on a étudié l'efficacité de divers additifs, agents tensioactifs anioniques ou cationiques seuls ou mélanges, sur la

dispersion des asphaltènes contenus dans un pétrole brut lourd vénézuélien (BOSCAN)

Les agents tensio actifs utilisés sont les suivants

- anioniques
- 5 - l'acide oléique (A_1)
- un sulfate acide d'alcool oléo-cétylique sous forme ammonium (A_2),
- l'acide dodecylbenzène sulfonique (A_3),
- l'acide eicosylpentylbenzène sulfonique (A_4),
- 10 - cationiques
- le chlorure d'oleyl-pyridine (C_1)
- la dimethyloleylamine (C_2)
- la N-hydroxyethyloleylimidazoline (C_3)

Les résultats obtenus pour les divers additifs
15 résumés dans le tableau I ci-après Les mesures de hauteur de l'interface sont exprimées en centimètres

Quatre séries d'essais ont été effectuées Dans
chacune des séries on utilisait le même tensio actif
anionique (A) en faisant varier la nature du tensioactif
20 cationique (C) associé et les proportions de chacun des
composants des couples rapport A/C exprimé en poids

139
137

TABLEAU I

		HAUTEUR DE L'INTERFACE				
5	COUPL RAPPORT A/C	A 100 C 0	75 25	50 50	25 75	0 100
	A ₁ C ₁	2,25	4,2	5,5	4,5	2,0
10	A ₁ C ₂	2,2	4,7	6,8	5,0	2,0
	A ₁ C ₃	2,3	5,8	8,2	6,2	3,0
	A ₂ C ₁	3,2	5,0	6,0	5,2	2,0
	A ₂ C ₂	3,2	5,8	7,2	6,0	2,8
	A ₂ C ₃	3,2	7,2	9,5	8,1	3,0
	A ₃ C ₁	4,5	7,2	7,5	6,8	2,0
15	A ₃ C ₂	4,5	8,0	8,5	8,0	2,8
	A ₃ C ₃	4,5	10,8	13,5	11,2	3,0
	A ₄ C ₁	7,2	9,8	10,2	10,5	2,0
	A ₄ C ₂	7,2	10,6	10,7	11,2	2,8
	A ₄ C ₃	7,2	14,7	18,3	16,3	3,0

Les résultats obtenus montrent l'efficacité des mélanges de tensio actifs anioniques et cationiques qui, a conditions comparables, est bien supérieure à celle de chacun des constituants des mélanges Ils montrent également l'effet particulier des composés du type imidazoline qui, par association, multiplient par 3 l'effet du tensio actif anionique utilisé et plus particulièrement les performances exceptionnelles du couple A₄C₃

Exemple 2

Le couple acide benzène sulfonique imidazoline (A₄C₃) étant particulièrement efficace une recherche de l'optimum a été effectuée en faisant varier le rapport A/C Les résultats obtenus sont les suivants

A/C 75/25 - 70/30 - 60/40 - 50/50 - 40/60 - 30/70 - 25/7

Haut 14,7 - 15,8 - 17,2 - 18,3 - 18,5 - 18,4 - 16,3

Exemple 3

Cet exemple illustre l'utilisation de l'additif selon l'invention dans une installation de production de pétrole brut

5 Le brut d'un gisement de pétrole a la composition suivante

 huile 72% dont asphaltènes 6,9%, eau à 42 g/l ClNa de salinité, CO₂ 3% Production en huile 1 100 m³/j

10 Le passage du brut dans le séparateur entraîne sur les parois, sur les sondes de l'équipement et sur le fond, la formation d'un dépôt dur et cohérent qui nécessite un nettoyage mécanique tous les 21 jours La quantité de résidu extraite est de l'ordre de 12 m³ et doit être détruite

15 Pour le traitement on injecte dans l'installation au niveau des pompes à raison de 50 ppm par rapport à l'huile produite un mélange contenant 60 % poids d'acide alcoylbenzènesulfonique dont le groupe alcoyle compte 25 atomes de carbone et 40% poids du produit de condensation d'un acide gras de colza sur 1 mole de diéthylène triamine

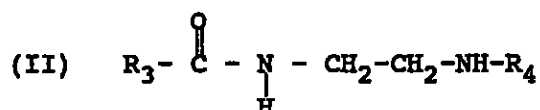
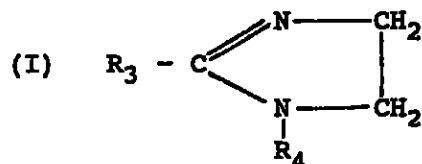
20 (taux d'imidazoline 55% par rapport à l'acide gras)

 Après 50 jours de traitement on arrête l'installation, bien que cela ne soit pas nécessaire et on constate que l'épaisseur du dépôt sur les parois après pompage du contenu du fond ne dépasse pas 2cm Ce dépôt est

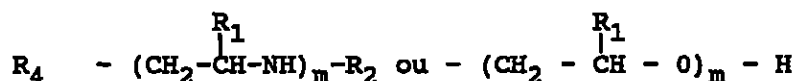
25 facilement éliminé au jet d'eau à 10 bars et le résidu peut être joint sans inconvénient à la production d'huile

REVENDICATIONS

- 1 - Additifs pour le traitement des produits pétroliers asphalténiques caractérisé en ce qu'ils contiennent un mélange d'un agent tensio-actif anionique de type acide alkylarylsulfonique et d'un agent tensio actif cationique de type imidazoline
- 2 - Additifs selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent tensioactif de type imidazoline est constitué par un mélange de produits répondant aux deux formules I et II suivantes,



avec R_3 radical hydrocarboné alcoyle ou alcenyl ayant plus de 12 atomes de carbone, et

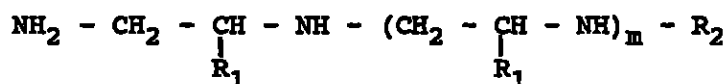


avec R_1 H ou CH_3

R_2 H, CH_3 , C_2H_5 , C_2H_4OH

m entier de 0 à 6

- 3 - Additifs selon l'une des deux revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'agent tensioactif de type imidazoline est préparé par une réaction de condensation avec déshydratation d'un acide gras provenant d'une huile naturelle sur une polyamine de formule



- 4 - Additifs selon l'une des revendications 2 et 3 caractérisés en ce que l'agent tensioactif de type

imidazoline est un mélange contenant au moins 30 % poids de composés de formule I

- 5 - Additifs selon l'une des revendications 1 à 4
5 caractérisés en ce que le rapport pondéral tensioactifs anioniques/tensioactifs cationiques est compris entre 0,2 et 5
- 6 - Utilisation des additifs selon l'une des revendications
10 1 à 4 pour le traitement des produits pétroliers asphalténiques caractérisé en ce que la teneur en additifs des produits pétroliers est comprise entre 10 et 500 ppm

⑥

Int Cl

E 21 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



②

Deutsche Kl

5 a 37/00

143
141

⑩

⑪

⑪

⑫

⑭

Auslegeschrift 1 284 378

Aktenzeichen

P 12 84 378 6 24 (F 49357)

Anmeldetag

1 Juni 1966

Auslegetag

5 Dezember 1968

Ausstellungspriorität —

③

Unionspriorität

③

Datum —

③

Land —

③

Aktenzeichen —

④

Bezeichnung

Verfahren zur Verhütung von Paraffin- und Asphaltablagerungen bei der Erdölförderung

⑥

Zusatz zu —

⑥

Ausscheidung aus —

⑦

Anmelder

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft,
vorm Meister Lucius & Brüning 6000 Frankfurt

Vertreter —

⑦

Als Erfinder benannt

Theile Dr Heinz, 6231 Sulzbach, Seybold, Anton,
Gerl, August, 6000 Frankfurt Joos, Dr Wieland 6232 Bad Soden

⑧

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften

DT-PS 1 189 493

DT-PS 1 198 762

Bekanntlich ist bei vielen Rohölen der Anteil an hochmolekularen Verbindungen so groß, daß diese bei Normaltemperatur nicht mehr vollständig im Öl gelöst sind. In den Lagerstätten sind dagegen wegen der dort herrschenden erhöhten Temperaturen und Drücke diese hochmolekularen Bestandteile im Öl löslich. Bei der Förderung wird das warme Öl beim Erreichen höherer Bodenschichten an den kalten Rohrwandungen abgekühlt, so daß die Sättigungstemperatur für die hochmolekularen Verbindungen unterschritten wird. Die hochmolekularen Stoffe scheiden sich an den kalten Rohrwandungen ab und verringern so den Querschnitt der Leitungen. Diese Abscheidungen können so stark werden, daß praktisch kein Durchfluß mehr vorhanden ist. Die Förderung muß dann unterbrochen werden, und die Abscheidungen müssen entweder mechanisch oder durch Erhitzen entfernt werden.

Die Abscheidungen sind, wie die Rohöle selbst, sehr unterschiedlicher Natur. Zum überwiegenden Teil bestehen sie aus hochmolekularen Paraffinen, deren Molekulargewicht bis etwa 900 betragen kann. Die abgeschiedenen Paraffine enthalten nun nicht das gesamte Spektrum der Kohlenwasserstoffe, sondern immer nur einen gewissen Bereich. Die Ablagerungen sind deshalb teils pastenartig weich, teils vollkommen fest und hart. Die Ablagerungen enthalten neben den Paraffinen im allgemeinen außerdem noch wechselnde Mengen an Asphaltstoffen.

Da die Reinigung der Sonden im allgemeinen mit einer Unterbrechung der Förderung verbunden ist und einen erheblichen Arbeitsaufwand erfordert, wurde schon mehrfach nach einer Möglichkeit gesucht, diese Ablagerungen zu verhüten. Es bieten sich hierbei im wesentlichen folgende zwei Wege an:

1. Man setzt dem Rohöl einen Lösungsvermittler für das hochmolekulare Paraffin zu. Obwohl es solche als Lösungsvermittler geeignete Verbindungen gibt, kann man diese Methode kaum anwenden, da dem Öl eine zu große Menge solcher Verbindungen zugesetzt werden müßte, so daß bei der Aufbereitung des Öls Schwierigkeiten zu erwarten sind.
2. Man setzt dem Rohöl Substanzen zu, die auf den Rohrwandungen einen Film bilden, wodurch die Haftfähigkeit der Paraffinablagerungen verringert wird.

Man hat bereits Versuche in dieser Richtung unternommen, doch blieb bisher ein befriedigender Erfolg versagt. So ist bereits die Verwendung von Polyphosphat in Form eines sich in Wasser langsam lösenden Phosphatglases vorgeschlagen worden, das auf den Rohrwandungen einen Phosphatfilm bilden soll. Diese Methode, die sich in der Praxis nicht durchgesetzt hat, erfordert außerdem die Gegenwart von Wasser. Weiterhin ist auch in der USA Patentschrift 2 873 253 die Verwendung von Reaktionsprodukten aus wasserlöslichen Fettsäuren und definierten Aminen, wie z. B. dem Reaktionsprodukt aus Tallöl und Monoäthanolamin, vorgeschlagen worden, um derartige Abscheidungen zu verhindern. Auch hiermit konnte jedoch ein befriedigender Erfolg nicht immer erzielt werden.

Es ist ferner bereits versucht worden, für diesen Zweck Substanzen zu verwenden, welche die Kristallisation des Paraffins fördern. Hierdurch soll eine früh-

zeitige Kristallisation des Paraffins und eine feine Verteilung des abgeschiedenen Paraffins im Erdöl bewirkt und somit eine Ablagerung an den Rohrwandungen vermieden werden. So ist z. B. aus der deutschen Auslegeschrift 1 198 493 ein Verfahren zur Paraffinbekämpfung in Erdöl oder Erdgassonden bzw. Förderleitungen bekannt, bei dem ein Gemisch aus Naphthalin, β -Naphthol und/oder Anthracen in die Lagerstätte eingeführt wird. Der hiermit erzielte Effekt ist jedoch im allgemeinen nicht ausreichend, um mit Sicherheit eine Abscheidung von Paraffin und asphaltartigen Produkten zu verhindern.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Erdölförderung in den Sonden und Leitungen durch Verwendung von oberflächenaktive Stoffe enthaltenden Hilfsmittelmischungen eine Ablagerung von hochmolekularen Paraffinen, Salzstoffen u. dgl. mit besonderem Vorteil dadurch verhindern kann, daß man dem Rohöl ohne Unterbrechung der Förderung als Hilfsmittel eine Mischung aus grenzflächenaktiven Oxalkylierungsprodukten und Naphtholen oder Naphtholcarbonsäureestern in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gewichtsprozent zusetzt.

Die Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Mischung aus Oxalkylierungsprodukten und Naphtholen bzw. Naphtholcarbonsäureestern ist als außerordentlich überraschend zu bezeichnen, da die einzelnen Komponenten allein nur einen verhältnismäßig geringen Effekt hinsichtlich der Verhinderung der Ablagerung von Paraffinen und Asphaltstoffen besitzen.

Als grenzflächenaktive Oxalkylierungsprodukte kommen die nichtionischen bis schwach kationischen Umsetzungsprodukte aus 1 Mol von Fettalkoholen, Fettsäuren oder Fettaminen mit einem Gehalt von etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit etwa 3 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest mit etwa 5 bis 20, vorzugsweise 7 bis 15 Mol Alkylendioxyd in Betracht. Bei der Herstellung der Oxalkylierungsprodukte wird vorzugsweise von Äthylendioxyd ausgegangen. Es können jedoch auch andere niedermolekulare Alkylendioxyde, wie z. B. Propylendioxyd, verwendet werden. Zweckmäßig wird eine Mischung verschiedener Oxalkylierungsprodukte der vorstehend genannten Art verwendet. Die zweite Komponente der erfindungsgemäß verwendeten Mischung besteht aus α - oder β -Naphthol oder den Estern dieser Naphthole mit aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren. Gegebenenfalls können auch Mischungen verschiedener Oxalkylierungsprodukte und/oder Mischungen der Naphthole verschiedener Naphtholester verwendet werden.

Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der erfindungsgemäß verwendeten Kombination kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen kommen auf 1 Gewichtsteil der Naphthole oder deren Ester etwa 0,5 bis 7 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile der Oxalkylierungsprodukte, zur Anwendung.

Es wurde weiterhin gefunden, daß man die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kombination bei der Verhütung von Ablagerungen von Paraffin und Asphaltstoffen noch erhöhen kann, wenn man als weitere Komponente Produkte mitverwendet, die üblicherweise zur Spaltung von Erdölemulsionen eingesetzt werden. Als derartige Emulsionsspaltserien beispielsweise die Mischpolymerisate von Propylen und Äthylendioxyd oder die Umsetzungsprodukte

142

von Alkylenoxyd mit niedermolekularen Alkylphenol Formaldehyd-Harzen genannt

Die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen kommen zweckmäßig als Lösungen in aromatischen Lösungsmitteln zum Einsatz. Das Einbringen der Lösungen in das zu fördernde Erdöl erfolgt am besten mit einer Dosierpumpe. Es kann gegebenenfalls aber auch stoßweise in längeren Abständen vorgenommen werden. Zweckmäßig werden die Lösungen in den Ringraum der Sonden eingegeben. Die anzuwendenden Mengen der Mischungen aus Oxalkylierungsprodukten und Naphtholen bzw. Naphtholestern sowie gegebenenfalls Emulsionsspaltern richten sich nach den örtlichen Gegebenheiten, vor allem nach dem Umfang der auftretenden Abscheidungen. Im allgemeinen kommen Mengen von etwa 1 bis 1000 vorzugsweise 10 bis 200 g/t Rohöl zur Anwendung.

Die genannten Mischungen eignen sich auch zur Entfernung von bereits vorhandenen Paraffinablagerungen. In diesem Fall kann es angebracht sein, einen stoßweisen Einsatz von größeren Mengen der Mischungen vorzunehmen.

Die genannten Mischungen können ferner auch in fester Form eingesetzt werden, indem man die Mischungen in feste, in Öl nur in geringem Maße lösliche organische Substanzen, wie z. B. Naphthalin einarbeitet.

Beispiel 1

Zur Feststellung und zum Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Substanzen und Substanzgemische in bezug auf die Verhinderung von Paraffinablagerungen wird die nachfolgend beschriebene Prüfmethode verwendet.

Mit Hilfe einer kleinen Pumpe wird das zu prüfende Öl aus einem Vorratsgefäß durch ein U-förmiges Eisenrohr von 1/4 Zoll Querschnitt gepumpt, welches in einem Kältebad gekühlt werden kann. Die Eintauchlänge des Rohres im Kältebad beträgt etwa 20 cm. Nach Verlassen des U-förmigen Rohres fließt das Öl durch ein Heizbad in dem es wieder aufgewärmt werden kann, und dann durch einen Strömungsmesser zurück in das Vorratsgefäß. Die Apparatur ist so gestaltet, daß das Öl fortlaufend umgepumpt wird. Mit Ausnahme des U-förmigen Eisenrohres, in welchem die Paraffinabscheidungen erfolgen, ist die Apparatur aus Glas bzw. ölbeständigem Gummi.

Zur Bestimmung des Blindwertes wird das zu prüfende Öl zuerst ohne Zusatz in das Vorratsgefäß eingebracht. Nach Einstellung der vorgesehenen Öltemperatur wird das Eisenrohr in das Kältebad getaucht und die Zeit bestimmt, in der die Durchflußmenge um einen bestimmten Betrag abgenommen hat. Anschließend wird die zu prüfende Substanz dem Öl zugegeben und die Messung in gleicher Weise wiederholt.

Bei den vorliegenden Vergleichen wird als Standardöl handelsübliches Heizöl (extra leicht) verwendet, in dem 10 Gewichtsprozent Hartparaffin gelöst sind. Der Trübungspunkt dieses Öls beträgt 24°C, die Viskosität bei 37,8°C beträgt 4 cSt. Die Viskosität bei 25°C beträgt 7,5 cSt. Für die vergleichenden Prüfungen wird das Öl auf eine konstante Temperatur von 30°C gebracht, während das Kältebad auf einer Temperatur von 10°C gehalten wird. Die Durchflußgeschwindigkeit ohne Kühlung des U-förmigen Rohres beträgt 30 l/Std.

In der folgenden Tabelle sind die geprüften Sub-

stanzen und Substanzmischungen sowie die Zeiten aufgeführt, nach denen jeweils die Strömungsgeschwindigkeit um ein Drittel abgenommen hat. Hierbei bedeutet die Abkürzung »AeO« »Äthylenoxyd«. Für das Umsetzungsprodukt von z. B. 1 Mol Oleylamin mit 8 Molen Äthylenoxyd ist die Bezeichnung »Oleylamin + 8 AeO« gewählt worden. Die Substanz bzw. Substanzmischungen werden in Mengen von jeweils 100 mg/l eingesetzt.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Prozentangaben Gewichtsprocente.

	Substanz bzw. Substanzmischungen	Zeit (Sekunden)
1	100% β Naphthol	108
2	100% Oleylamin + 8 AeO	110
3	100% Oleylalkohol + 11 AeO	96
4	50% Oleylamin + 8 AeO 50% Oleylalkohol + 11 AeO	103
5	30% β -Naphthol, 70% Naphthalin	108
6	50% β -Naphthol, 50% Oleylamin + 8 AeO	139
7	33% β -Naphthol, 33% Oleylamin + 8 AeO, 33% Oleylalkohol + 11 AeO	163
8	25% β -Naphthol, 25% Oleylamin + 8 AeO, 25% Oleylalkohol + 11 AeO, 25% Nonylphenol Formaldehyd-Harz + 10 AeO	167
9	25% Benzoylnaphthol, 25% Oleylamin + 8 AeO, 25% Oleylalkohol + 11 AeO, 25% Nonylphenol Formaldehyd-Harz + 10 AeO	213
10	25% Benzoylnaphthol, 25% Oleylamin + 8 AeO, 25% Oleylalkohol + 11 AeO, 25% Polypropylenglykol (Molegewicht etwa 2000) + 70 AeO	206
11	Blindwert	62

Beispiel 2

Eine Sonde, die ein sehr hochviskoses Öl mit etwa 9% Paraffin fördert, muß alle 3 Wochen mit heißem Öl gespült werden, um die Ablagerungen aufzulösen. Kurz vor einem Spülungstermin wird mit der Zugabe von 65 mg/l der Substanz Mischung 9 gemäß Beispiel 1 begonnen. Nach einer Zugabezeit von 8 Wochen ist noch keine Heißölspülung erforderlich. Im Gegenteil ist der Casingsdruck (Druck in der Sonde) auf einen Wert herabgesunken, wie er sonst nach einer Heißölspülung gemessen wurde. Dies deutet darauf hin, daß durch die Zugabe der Mischung nicht nur die Ablagerung von Paraffin verhindert, sondern auch bereits vorhandene Ablagerungen entfernt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verhütung von Paraffinablagerungen in Sonden und Leitungen bei der Rohölförderung durch Verwendung von ober-

flächenaktive Stoffe enthaltenden Hilfsmittel
mischungen, dadurch gekennzeichnet,
daß dem Rohöl als solche Hilfsmittel ohne
Unterbrechung der Förderung eine Mischung aus
grenzflächenaktiven Oxalkylierungsprodukten und
Naphtholen oder Naphtholcarbonsäureestern in
Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gewichtsprozent zu
gesetzt wird

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß auf 1 Gewichtsteil der Naphthole
oder Naphtholester 0,5 bis 7 Gewichtsteile der
Oxalkylierungsprodukte zur Anwendung kommen.

3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß dem Rohöl zusätzlich Emul-
sionspalter zugesetzt werden

4 Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 da-
durch gekennzeichnet, daß als Naphtholester
Benzoylnaphthol zur Anwendung kommt.

5 Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 da-
durch gekennzeichnet, daß als Oxalkylierungs-
produkte die Umsetzungsprodukte von 1 Mol
eines Fettalkohols Fettamins Alkylphenols oder
einer Fettsäure mit 5 bis 20 Mol Äthylenoxyd zur
Anwendung kommen

146
144

147
145

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

① Anmeldenummer **93113206 2**

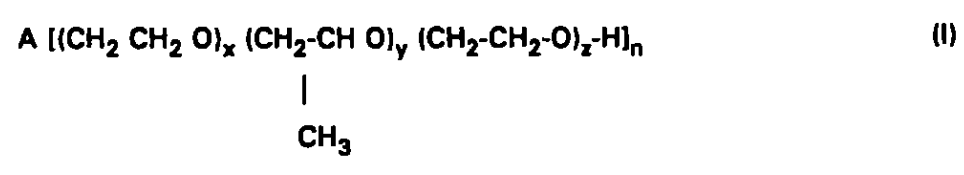
⑤ Int Cl⁵ **C10G 33/04, C10L 1/22**

② Anmeldetag **18.08.93**

⑥ Priorität 22.08.92 DE 4227911	⑦ Erfinder Hille, Martin Dr In den Eichen 46 D-65835 Liederbach(DE)
⑧ Veröffentlichungstag der Anmeldung 02.03.94 Patentblatt 94/09	Erfinder Kupfer, Rainer Dr Romerstrasse 2 D-84556 Kastl(DE)
⑨ Benannte Vertragsstaaten BE DE FR GB IT NL	Erfinder Böhm Roland Fischbacher Strasse 29 D-65779 Kelkheim/Ts (DE)
⑪ Anmelder HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Brüningstrasse 50 D-65929 Frankfurt am Main(DE)	

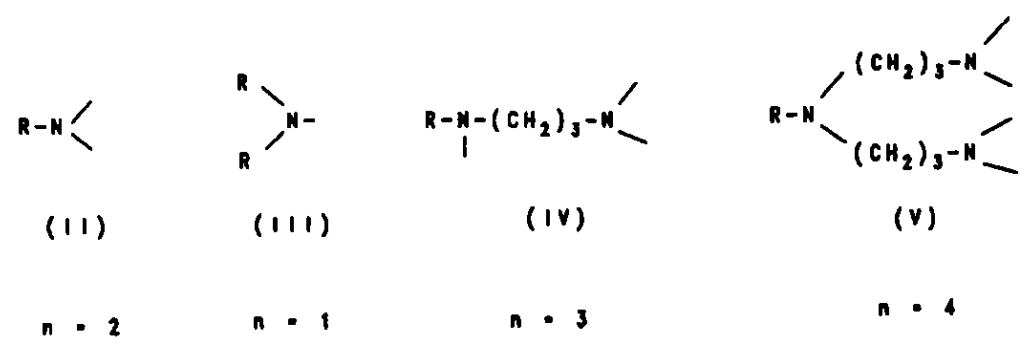
⑫ **Polyfunktionelle Demulgatoren für Rohöle.**

⑬ Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von oxalkylierten Fettaminen und Fettaminen der allgemeinen Formel (I)



wobei
A ein Rest der Formel (II) (V)

EP 0 584 708 A1



mit R gleich C₆ C₂₂ Alkyl
x eine Zahl von 5 bis 40
y eine Zahl von 5 bis 70 und z gleich 0 70 Gew % Ethylenoxid bezogen auf Verbindungen der Formel (I) mit x Ethylenoxideinheiten und y Propylenoxideinheiten als Demulgatoren Korrosionsinhibitoren und/oder

Stockpunktserniedriger in Roholen

An den freien Valenzen der Stickstoffatome der Reste der Formeln (II) bis (V) befinden sich Reste der allgemeinen Formel (I) ohne A

Die Verbindungen der Formel (I) werden durch Umsetzung von Aminen der Formeln (II) bis (V) mit Ethylenoxid und Propylenoxid unter Zusatz von Basen wie Alkalimetallhydroxiden hergestellt

Das geforderte Rohöl enthält zumeist eine Reihe störender Begleitstoffe wie Wasser anorganische Salze sowie Paraffine und Asphaltene die vor dem Transport oder der Lagerung üblicherweise entfernt werden. Durch Wasser in-Öl Emulsionen treten vielfach Korrosion und mikrobiologisches Wachstum in den wasserbenetzten Teilen der Rohrleitungen und Tankanlagen auf. Durch den Einsatz geeigneter Demulgatoren werden die Wasser in-Öl Emulsionen gespalten und damit der Wasser- und Salzgehalt des Rohöls gesenkt. Enthalten die Rohöle größere Mengen an Paraffinen und Asphaltenen besitzen sie einen hohen Stockpunkt was teilweise in den Fördersonden und besonders in den Rohrleitungen zu Ablagerungen führt und die Förderung und Verpumpung des Rohöls zum Erliegen bringen kann.

Um diese Nachteile zu vermeiden war es bisher üblich zur Demulgierung Korrosionsinhibierung Desinfektion und Inhibierung der Paraffin- und Asphaltanlagerung dem Rohöl spezielle Additive zuzusetzen.

Die US A 2 557 081 beschreibt den Einsatz von oxalkylierten Alkylphenolformaldehydharzen als Demulgatoren.

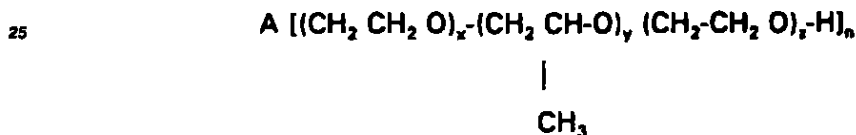
Aus US A 2 674 619 und US A 2 677 700 ist der Einsatz von Polyalkylenoxiddblockpolymeren als Demulgatoren bekannt.

Die US A 3 974 220 beschreibt die Verwendung von Alkyldiaminsalzen und Alkylammoniumverbindungen als Demulgatoren mit korrosionsinhibierender Wirkung.

Aus EP A 186 009 ist der Einsatz von oxethylierten Aminen auch in Kombination mit Ethylencopolymerisaten als Stockpunktserniedriger bekannt.

Trotz der bekannten Additive ist es nach wie vor wünschenswert Verbindungen zu besitzen welche eine Verwendung als Korrosionsinhibitor Demulgator und Stockpunktserniedriger ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von oxalkylierten Fettaminen und Fettaminderivaten der allgemeinen Formel (I).



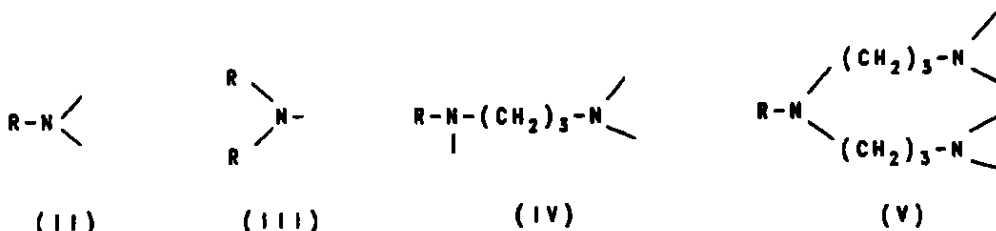
30

wobei

A ein Rest der Formel (II) (V)

36

40



45

n = 2

n = 1

n = 3

n = 4

mit R gleich C₆ C₂₂ Alkyl vorzugsweise C₈ C₁₈ Alkyl

x eine Zahl von 5 bis 40 vorzugsweise 8 bis 20

y eine Zahl von 5 bis 70 vorzugsweise 10 30 und z gleich 0 70 Gew % vorzugsweise 0 40 Gew % Ethylenoxid bezogen auf Verbindungen der Formel (I) mit x Ethylenoxideinheiten und y Propylenoxideinheiten

als Demulgatoren Korrosionsinhibitoren und/oder Stockpunktserniedriger

An den freien Valenzen der Stickstoffatome der Reste der Formel (II) bis (V) befinden sich Reste der allgemeinen Formel (I) ohne A

Die Verbindungen der Formel (I) werden durch Umsetzung von Aminen der Formel (II) bis (V) mit Ethylenoxid und Propylenoxid unter Zusatz von Basen wie Alkalimetallhydroxiden hergestellt

Die Umsetzung erfolgt in mehreren Stufen bei Temperaturen im Bereich von 100 150 °C bevorzugt 130 140 °C. Die Menge an eingesetztem Katalysator/Base liegt üblicherweise bei 0,5 bis 3,0 Gew %

bezogen auf das eingesetzte Ausgangsamin. Die Molmenge an Ethylenoxid und Propylenoxid pro Mol Ausgangsamin entspricht den angegebenen Werten für x und y und den angegebenen Gewichtsprozenten für z.

Bei der bevorzugten Herstellungsform der oxalkylierten Fettamine und Fettaminderivate der Formel (I) wird das vorgelegte Amin der Formel (II) (III) (IV) und/oder (V) auf eine Temperatur von ungefähr 130 bis 140 °C erhitzt und zunächst mit 1 Mol Ethylenoxid pro Äquivalent NH-Funktion umgesetzt, worauf das Alkalihydroxid als Pulver oder in Form einer wässrigen Lösung zugegeben wird. Bei Zugabe einer wässrigen bevorzugt 40 gew.-%igen wässrigen Lösung ist es erforderlich, vor der Zugabe der Restmengen an Ethylenoxid das vorhandene Wasser zu entfernen. Dies geschieht auf einfache und schonende Weise durch Anlegen von Vakuum. Das erhaltene alkaliisierte Oxethylat wird nun ebenfalls bei 130 °C mit der gewünschten Restmenge an Ethylenoxid umgesetzt. Nach Beendigung der Ethylenoxid-Zugabe wird das Reaktionsgemisch über mehrere Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 130 bis 140 °C zur Nachreaktion gehalten. Das Reaktionsende wird durch Druckkonstanz bei ungefähr einem bar angezeigt. Es hat sich gezeigt, daß es wegen der exothermen Reaktion von Vorteil ist, die genannte Restmenge an Ethylenoxid in mehreren Stufen zuzugeben. Dies läßt sich durch eine schrittweise Zugabe in kleinen Mengen oder eine kontinuierliche Zugabe erreichen. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 130 bis 140 °C und der Druck beträgt ungefähr 3–4 bar. Je nach Menge an Ethylenoxid dauert die Zugabe mehrere Stunden, im Durchschnitt 6–8 Stunden. Nach beendeter Zugabe wird wie erwähnt die Reaktionsmischung über mehrere Stunden, bevorzugt 2 Stunden, bei einer Temperatur von 130 bis 140 °C gehalten. Das Reaktionsende wird durch Druckkonstanz bei ungefähr einem bar angezeigt. Das erhaltene fertige Oxethylat wird in einer weiteren Stufe mit Propylenoxid umgesetzt. Diese Zugabe des Propylenoxids erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 130–140 °C, wobei üblicherweise die gewünschte Menge an Propylenoxid in dem Maße zugeben wird, wie dessen Umsetzung erfolgt. Während der Zugabe steigt der Druck im Reaktionsgefäß auf ungefähr 3–4 bar an. Nach erfolgter Zugabe, die im Regelfall bis zu 10 Stunden dauert, wird die Reaktionsmischung bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 130 bis 140 °C gehalten, bis das Reaktionsende durch Druckkonstanz im Bereich von einem bar angezeigt ist.

Die so hergestellten ethoxylierten und propoxylierten Verbindungen der Formel (I) können in einer weiteren Stufe mit zusätzlichem Ethylenoxid umgesetzt werden. Die dabei zugegebene Menge liegt im Bereich von 0 bis 70 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf Verbindungen der Formel (I) mit x Äthylenoxidheiten und y Propylenoxidheiten. Diese zusätzliche Zugabe an Ethylenoxid nach der bereits erfolgten Propoxylierung erfolgt analog der Umsetzung mit Propylenoxid, wobei auf eine zusätzliche Alkalisierung verzichtet werden kann.

Die Verbindungen der Formel (I) finden Verwendung als Additive für Rohöle, wobei sie die sowohl als Demulgatoren, Korrosionsinhibitoren und Stockpunktsenkern wirken.

Herstellungsbeispiele

Die nachfolgend zur Charakterisierung verwendeten Begriffe wie Alkalizahl und Iod-Farbzahl werden wie folgt bestimmt oder ermittelt.

Bestimmung der Alkalizahl

Zur Bestimmung der Alkalizahl, angegeben in mg KOH/g Substanz, wiegt man 0,1 bis 0,5 g der Probe in einem 150 ml Becherglas, löst in 60 bis 80 ml Ethanol und titriert mit 0,1 N ethanolischer Kaliumhydroxidlösung. Die Endpunktanzeige erfolgt potentiometrisch (Geräte: Metrohm Titroprozessor 682, Dosimat 665 mit kombinierter pH-Glaselektrode).

Iod-Farbzahl

Die Iod-Farbzahl bedeutet die Konzentration an freiem Iod in einer Iod-Iodkaliumlösung (in mg Iod je 100 ml Iod-Iodkaliumlösung) und dient zur Kennzeichnung der Farbe bzw. Lichtdurchlässigkeit dieser Lösung und ähnlicher Flüssigkeiten. Grundlagen zur Bestimmung der Iod-Farbzahl ist die Iod-Farbskala (Vergleichsröhrchen). Literatur: DIN 53403.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung ohne diese zu beschränken.

Beispiel 1

1 Stufe

5 In einem 1 Liter Rührautoklaven werden 50 g (0.19 mol) Talgfettamin (Amin der Formel (I) mit R = C₁₄ (5 %) C₁₆ (30 %) C₁₈ (5 %) Alkyl Jodzahl = 45 Alkalizahl 210 mg KOH/g Substanz Molmasse 267 vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 16.7 g (0.38 mol) Ethylenoxid (EO) zugegeben. Der Druck steigt dabei auf 4 bar. Nach beendeter Zugabe läßt man 2 h bei 130 °C nachreagieren. Das Reaktionsende wird durch Druckkonstanz bei 1 bar angezeigt.

10

2 Stufe

Der Autoklaveninhalt wird nun mit 3.2 g einer 40 %igen wäßrigen KOH-Lösung versetzt und das Wasser bei 80 °C innerhalb von 2 h im Wasserstrahlvakuum entfernt. Zu dem alkalisierten Fettaminooxethylat wird
15 Ethylenoxid (EO) (166.3 g 3.78 mol) in dem Maße zudosiert, wie es abreagiert. Dabei steigt der Druck im Autoklaven auf 3-4 bar, die Reaktionstemperatur liegt zwischen 130 und 140 °C (Reaktionsdauer 8 h). Nach beendeter Zugabe wird die Mischung noch 2 h bei 130 °C zur Nachreaktion gebracht, worauf der Druck bei 1 bar konstant bleibt und das Ende der Reaktion anzeigt.

20 3 Stufe

Ohne weitere Isolierung wird nun zu dem obigen Produkt bei 120 °C Propylenoxid (PO) (384 g 6.27 mol) in dem Maße zudosiert, wie es abreagiert. Dabei steigt der Druck maximal auf 3 bar, die Temperatur maximal auf 130 °C an. Nach ca. 10 h ist die Zugabe beendet, die Nachreaktion erfolgt 2 h bei 130 °C
25 worauf der Druck bei 1 bar konstant bleibt und das Ende der Reaktion anzeigt.

Das so erhaltene Produkt ist eine hellgelbe pastöse Masse mit einer Alkalizahl von 22.5 mg KOH/g Substanz und einem Trübungspunkt von 44.1 °C (nach DIN 53917).

Alle Trübungspunkte wurden bestimmt mit 5 g Einwaage (Produkt) auf 25 g einer 25 %igen wäßrigen Butyldiglykol-Lösung.

30

Beispiel 2

Das Produkt wird analog Beispiel 1 hergestellt.

35 Einsatzmengen

1 Stufe

160.8 g (0.32 mol) Ditalgfettamin (Amin der Formel (III), wobei R die in Beispiel 1 angegebene Bedeutung
40 hat Jodzahl 50 Alkalizahl 111.7 mg KOH/g Substanz Molmasse 502.5 g/mol) 14.1 g (0.32 mol) Ethylenoxid (EO)

2 Stufe

45 2.2 g 40%ige wäßrige KOH-Lösung 70.4 g (1.6 mol) Ethylenoxid (EO)

3 Stufe

50 167.3 g (2.88 mol) Propylenoxid (PO) Das Produkt ist eine fast farblose pastöse Masse mit einer Alkalizahl von 45.0 mg KOH/g Substanz. Der Trübungspunkt nach DIN 53971 ist nicht bestimmbar.

Beispiel 3

55

Das Produkt wird analog Beispiel 1 hergestellt.

152
150

Einsatzmengen

1 Stufe

- 5 80 0 g (0 21 mol) Talgfettpropylenamin (Amin der Formel (V) wobei R die in Beispiel 1 angegebene Bedeutung hat Jodzahl 32 Alkalizahl 433 1 mg KOH/g Substanz Molmasse 388 6 g/mol)
36 3 g (0 82 mol) Ethylenoxid (EO)

2 Stufe

- 10 3 6 g 40%ige wäßrige KOH Lösung
163 2 g (3 70 mol) Ethylenoxid (EO)

3 Stufe

- 15 394 6 g (8 80 mol) Propylenoxid (PO)
Das Produkt ist eine hellbraune klare Flüssigkeit mit einer Alkalizahl von 56 2 mg KOH/g Substanz und hat einen Trübungspunkt von 41 8 °C (nach DIN 53917)

20 Beispiel 4

Das Produkt wird analog Beispiel 1 hergestellt

1 Stufe

- 25 51 1 g (0 15 mol) Talgfettpropylenamin (Amin der Formel (IV) wobei R die in Beispiel 1 angegebene Bedeutung hat Jodzahl 36 Alkalizahl 329 mg KOH/g Substanz Molmasse 340 7 g/mol)
19 8 g (0 45 mol) Ethylenoxid (EO)

30 2 Stufe

2 8 g 40%ige wäßrige KOH Lösung
125 5 g (2 85 mol) Ethylenoxid (EO)

36 3 Stufe

287 5 g (4 95 mol) Propylenoxid (PO)
Das Produkt ist eine hellgelbe klare Flüssigkeit es hat eine Alkalizahl von 32 5 mg KOH/g Substanz und einen Trübungspunkt von 37,9 °C (nach DIN 53917)

- 40 Herstellung der Vorstufe für Beispiel 5 und 6

Die Vorstufe

45 1 Stufe

100 5 g (0 2 mol) Ditalgfettamin (Amin der Formel (III) Zusammensetzung s Beispiel 2)
8 8 g (0 2 mol) Ethylenoxid (EO)

50 2 Stufe

3 4 g 40%ige wäßrige KOH Lösung
96 9 g (2 2 mol) Ethylenoxid (EO)

55 3 Stufe

325 2 g (5 6 mol) Propylenoxid (PO)

153
151

Beispiel 5

Ohne weitere Isolierung werden 530 g des alkoxylierten Amins der Stufe 3 mit 132,5 g Ethylenoxid (EO) (= 25 Gew. % bezogen auf das alkoxylierte Amin der Stufe 3 Δ z in Tabelle I) umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt analog Beispiel 1 Stufe 2 (ohne Alkalisierungsschritt).

Das Produkt ist eine hellbraune, leicht trübe Flüssigkeit mit einer Alkalizahl von 18,8 mg KOH/g Substanz und einem Trübungspunkt von 52,2 °C (nach DIN 53917).

Beispiel 6

Ohne weitere Isolierung werden 530 g des alkoxylierten Amins der Stufe 3 mit 79,5 g Ethylenoxid (EO) (= 15 Gew. % bezogen auf die Vorstufe Δ z in Tabelle I) umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt analog Beispiel 1 Stufe 2 (ohne Alkalisierungsschritt).

Das Produkt ist eine hellbraune, leicht trübe Flüssigkeit, es hat eine Alkalizahl von 20,4 mg KOH/g Substanz und einen Trübungspunkt von 42,7 °C (nach DIN 53917).

Anwendungsbeispiele

a) Demulgierung

Hierzu werden die Rohölemulsionen in sogenannte Torpedogläser eingefüllt. Torpedogläser zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich nach unten stark verjüngen und eine Skalierung besitzen, wodurch kleine Volumina abgeschiedenen Wassers gut abgelesen werden können. In die mit den Rohölemulsionen gefüllten Torpedogläser werden mittels einer Mikro-Dosierspritze jeweils eine definierte Menge an Demulgator zugegeben.

Anschließend wird gut geschüttelt, um die Demulgatoren möglichst homogen in den Rohölemulsionen zu verteilen. Danach werden die mit Rohölemulsion und Demulgator gefüllten Torpedogläser in ein temperiertes Wasserbad gestellt und in konstanten Zeitabständen die abgeschiedenen Wassermengen abgelesen. Die abgeschiedenen Wassermengen werden in Millilitern (ml) oder in Prozent (%) bezogen auf die in der Rohölemulsion vorhandene Gesamtwassermenge angegeben. Die Gesamtmenge des in der Rohölemulsion vorhandenen Wasser muß ebenso wie die Dosiermenge an Demulgator und die optimale Spalttemperatur vor dem Demulgierversuch bestimmt werden.

Die in den Versuchen verwendete Rohölemulsion norddeutschen Ursprungs hat einen Wassergehalt von ca. 68 % und einen Salzgehalt von ca. 18 %.

In den Versuchen wird eine Emulsionsmenge von 100 cm³ eingesetzt, die Entwässerungstemperatur beträgt 50 °C.

Die Anwendungsmenge (Konzentration) an Demulgator beträgt in den Beispielen 1 bis 6 jeweils 30 ppm. Tabelle I zeigt die Kenndaten der eingesetzten Verbindungen der Formel I.

Beispiel	Verbindungen der Formel I				
	A	R	x [EO]	y [PO]	z
1	II	C ₁₄ -C ₁₈ Alkyl ungesättigt	22	33	
2	III	C ₁₄ -C ₁₈ Alkyl ungesättigt	6	9	
3	V	C ₁₄ -C ₁₈ Alkyl ungesättigt	22	33	
4	IV	C ₁₄ -C ₁₈ Alkyl ungesättigt	22	33	
5	III	C ₁₄ -C ₁₈ Alkyl ungesättigt	12	28	25
6	III	C ₁₄ -C ₁₈ Alkyl ungesättigt	12	28	15

Es wird die Menge des abgeschiedenen Wassers nach 30, 60, 90, 180, 240 und 300 Minuten in % des Gesamtwassers angegeben (Tabelle 2).

154
152

5

10

Beispiel	Zeit/ Minuten					
	30	60	90	180	240	300
1	2	14	32	66	88	92
2	1	4	12	28	42	72
3	8	26	74	96	98	100
4	12	36	80	96	98	100
5	20	48	84	98	100	100
6	16	35	72	86	96	98

15

Die Ergebnisse zeigen daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete demulgierende Wirkung besitzen

b) Korrosionsinhibierung

20

Die Ausprüfung erfolgt nach dem Shell Wheel Test Dabei werden in einer CO₂ Atmosphäre Coupons mit 15 cm² Oberfläche des Stahl 1 1203 bei 70 °C 24 Stunden dynamisch in einem Gemisch Salzwasser (5 Gew % NaCl) Petroleum (9 1) gealtert wobei der pH Wert der wässrigen Phase mit Essigsäure auf 3 5 eingestellt ist Anschließend werden die Coupons gesäubert und der Gewichtsverlust bestimmt Diese Prüfung ist ein Standardtest für Ölfeldkorrosionsinhibitoren

25

In der Tabelle 3 sind die Schutzwerte in % der Verbindungen der Formel (I) aufgeführt Der Schutzwert ist die Minderung des Abtrags d h der Korrosion gegenüber den Coupons ohne Inhibitor im Flüssigkeitsgemisch

Tabelle 3

30

Beispiel	Einsatzmenge in ppm		
	5	10	50
1	54	80	86
2	66	84	90
3	70	82	88
4	68	83	87
5	48	78	83
6	52	80	84

35

40

45

Die so im Labortest erzielten Schutzwerte lassen eine gute Korrosionsinhibierung im Ölfeld erwarten

c) Paraffindispersierung

50

Dazu pumpt man Rohöl oberhalb der Temperatur bei der sich Paraffin ausscheidet in einen Kreislauf In diesem Kreislauf befindet sich ein U förmiges Rohr welches in ein Kühlbad getaucht werden kann Bad und Kühlttemperatur werden empirisch ermittelt d h es muß geprüft werden in welcher Zeit sich das U Rohr mit auskristallisierende Paraffin zusetzt Dies wird durch die Leistungszunahme der Pumpe oder den Druckanstieg gemessen Inhibitoren verlängern die Zeit in der das U Rohr sich zusetzt und der Druck bzw die Leistung der Pumpe den gleichen kritischen Wert erreicht

55

Im Labor wählt man zeitgerafft die Bedingungen so daß der Versuch in ca 6 bis 8 Stunden zu Ende ist d h ohne Inhibitorzusatz müssen die kritischen Werte nach ein bis maximal 2 Stunden geweicht werden Das Verhältnis von der Zeit mit Inhibitor zu ohne Inhibitor (= Zeitfaktor) ist ein Maß für die Inhibitorwirkung der einzelnen Produkte

Es wurden folgende Zeitfaktoren bei einer Einsatzmenge von 200 ppm erreicht (Tabelle 4)

153
153

5

10

Beispiel	Rohöl I	Rohöl II
1	3 5	3 8
2	1 5	1 8
3	3 8	4 2
4	4 6	4 4
5	4 4	4 6
6	3 8	4 6

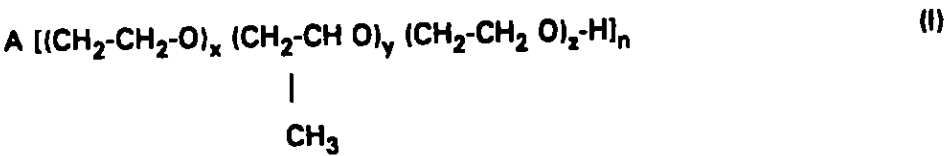
Diese Testergebnisse zeigen daß die erfindungsgemäßen Verbindungen Paraffinablagerungen merklich verzögern. In der Praxis bedeutet dies in Sonden mit leichten Paraffinproblemen kann durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen eine Verstopfung vermieden werden oder bei starken Paraffinablagerungen können die Behandlungsintervalle der mechanischen oder thermischen Sondenbehandlung stark gedehnt werden. Dies ist sehr wichtig für schwer zugängliche abgelegene Ölfelder.

Patentansprüche

20

1 Verwendung von oxalkylierten Fettaminen und Fettaminderivaten der allgemeinen Formel (I)

25

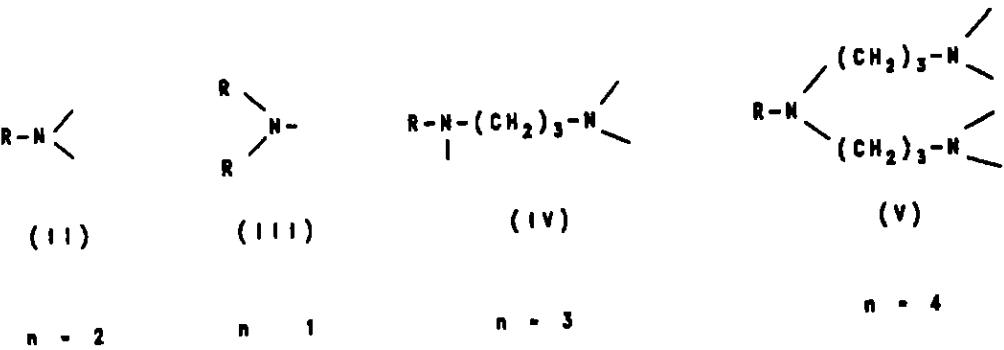


30

wobei
A ein Rest der Formel (II) (V)

35

40



45

mit R gleich C₆-C₂₂ Alkyl vorzugsweise C₈-C₁₈ Alkyl
x eine Zahl von 5 bis 40 vorzugsweise 8 bis 20
y eine Zahl von 5 bis 70 vorzugsweise 10, 30 und
z gleich 0, 70 Gew. % vorzugsweise 0, 40 Gew. % Ethylenoxid bezogen auf Verbindungen der Formel (I) mit x Ethylenoxideinheiten und y Propyleneinheiten als Demulgatoren, Korrosionsinhibitoren und/oder Stockpunktmiedriger.

55

2 Verwendung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die oxalkylierten Fettamine und Fettaminderivate der Formel (I) in einer Menge von 2-2000 ppm dem Rohöl beigelegt werden.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RADICACIÓN 0-75759

EDICTO No 16071

**LA SECRETARÍA GENERAL AD HOC
HACE SABER**

Que esta Superintendencia profirió Resolución No 28640 de 28-OCT 2005 Que el contenido de la parte resolutive es como sigue El Superintendente de Industria y Comercio

RESUELVE

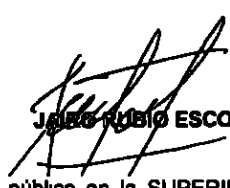
ARTICULO PRIMERO Negar el privilegio de patente de invención para la solicitud

correspondiente a "COMPOSICIONES PARA PREVENIR LA PRECIPITACION DE ASFALTENOS EN PETROLEO CRUDO PROCEDIMIENTO PARA PREVENIR LA PRECIPITACION DE ASFALTENOS SOLIDOS EN PETROLEO CRUDO Y EMPLEO DE LAS MISMAS

ARTICULO SEGUNDO Notificar personalmente el contenido de la presente resolución al doctor Gustavo Hollmann Restrepo o a quien haga sus veces en su calidad de apoderado de Cognis Deutschland GmbH & Co KG entregándole copia de la misma advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición interpuesto ante el Superintendente de Industria y Comercio al momento de la notificación o dentro de los 5 días hábiles siguientes a ella

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE
Dada en Bogotá D C a los 28 OCT 2005

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO


JAIME RUBIO ESCOBAR

Para notificar a los interesados se fija el presente EDICTO en lugar visible al público en la SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO por el término de (10) diez días hábiles contados a partir de las 8 30 a m de hoy

Secretaría General Ad Hoc 16 NOV 2005 Este edicto se desfija hoy 29 NOV 2005 a las cinco (5 00 p m)
Secretaría General Ad Hoc
EDICTO No 16071