[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1083857A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93116244.0

[51]Int.Cl[5]
C10M143/02

[43]公开日 1994年3月16日

[22]申请日 93.6.29

[30]优先权

[32]92.6.30 [33]GB[31]9213854.4

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 G·I·布朗 B·W·戴维斯
D·G·戈伯汉
I·莫尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 王 杰

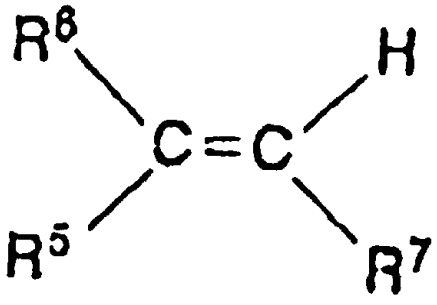
C10L 1/16

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 添加剂及燃料组合物

[57]摘要

一种改善原油，润滑油或燃料油的添加剂，它包含1种或多种油溶的乙烯与下列通式不饱和单体的共聚物。



其中R^5是氢或甲基，

R^5是$-OOCR^8$基，其中的R^8是甲酸基，或C_1～C_{28}，更通常为C_1～C_{17}，优选为C_1～C_8直链或支化链烷基；或者R^5是$-COOR^8$基，其中的R^8如上所定义，但不是氢，以及而R^7是氢或$-COOR^8$，如上所定义，而且

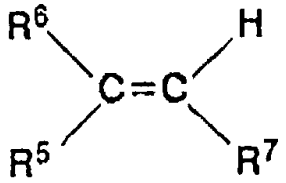
其中：

(i) 当存在多于一种共聚物时，在共聚物中不饱和单体含量的算术平均值为低于11摩尔%，或

(ii) 当存在一种共聚物时，共聚物中不饱和单体的含量在6.5至10摩尔%的范围内。

权利要求书

1．一种添加剂，它包含一种或多种油溶性的乙烯与一种下列通式不饱和单体的共聚物



式中R^6是氢或甲基，

R^5是$-OOCR^8$基，其中R^8是甲酸基，或$C_1 \sim C_{28}$，更通常为$C_1 \sim C_{17}$，优选$C_1 \sim C_8$直链或支化链烷基；或

R^5是$-COOR^8$，其中R^8如上所定义，但不是氢，

而R^7是氢或如上所定义的$-COOR^8$，而且其中：

（i）当存在多于1种共聚物时，在共聚物中该不饱和单体含量的算术平均值为小于11摩尔%，或

（ii）当存在1种共聚物时，共聚物中该不饱和单体的含量在6．5至10摩尔%的范围内。

2．权利要求1的包含一种共聚物的添加剂，其中不饱和单体的含量范围为7至10摩尔%。

3－权利要求2的添加剂，其中不饱和单体的含量范围为8至10摩尔%。

4．权利要求1的包含多于1种共聚物的添加剂，其中不饱和单体的含量范围为5至10摩尔%。

5．权利要求4的添加剂，其中不饱和单体的含量范围为6至10摩尔%。

6．前述任一权利要求的添加剂，与一种或多种助添加剂一起以改善原油，润滑油或燃料油的冷流性能。

7．权利要求6的添加剂，其中一种或多种油溶助添加剂选自极性氮化合物，梳状聚合物、聚氧化烯化合物、烃聚合物，以及硫羧化合物。

8．权利要求7的添加剂，其中助添加剂是极性氮化合物，后者包含一种胺盐或酰胺或二者，而最后那一种是用1摩尔份含1～4个羧酸基的烃基酸或其酸酐与至少1摩尔份烃基取代胺反应而生成的。

9．前述任一权利要求的添加剂，其中该不饱和单体是醋酸乙烯酯或丙酸乙烯酯。

10．一种组合物，它包含一种混合物，后者的主要部分是原油，润滑油或燃料油，而次要部分是任一前述权利要求的添加剂。

11．权利要求10的组合物，它含有添加剂，如果需要还包含助添加剂，其总量以油的重量计为50～500ppm重量。

12．权利要求10或11的组合物，其中的油是中间馏分燃料油。

13．一种添加剂浓缩物，它包含溶在油中的或溶在可与油溶混溶剂中的权利要求1～9的任一添加剂。

14．权利要求1～9的任一添加剂在改善油的低温性能方面的用途。

15．权利要求14的用途，其中的油是燃料油。

16．权利要求15的用途，其中的燃料油是中间馏份燃料油。

说　明　书

添加剂及燃料组合物

本发明涉及改善原油，润滑油或燃料油，例如馏出石油燃料如沸点在110℃至500℃之间的中间燃料馏份冷流性能的添加剂的使用。

当油或燃料油处于低的环境温度时，蜡会从燃料中分离出并损害油的流动性，例如，中间燃油馏分含有蜡，此蜡在低温时沉淀出，生成大的蜡状结晶，后者倾向于堵塞燃油过滤器的小孔口。当此燃料是柴油机燃料时此问题特别严重，因为柴油机燃料过滤器的孔径典型地为5至50微米之间。在本技术领域中，克服上述问题的添加剂是公知的，并叫作流动改进剂。

当与蜡状矿物油掺合时，这类添加剂可起蜡结晶改性剂的作用，它们改变所含蜡结晶的形状和大小，降低蜡之间和蜡与油之间的粘附力，以便在比不加添加剂时的更低温度仍维持油的流动。

EP-A-0261957描述了用于改善馏出燃料油冷流性能的添加剂的使用，并列举了一种含由1摩尔邻苯二甲酸酐与2摩尔二氢化牛油胺反应生成的产物半酰胺／半胺盐的添加剂（这里称作添加剂C），它与一种含乙烯－醋酸乙烯酯共聚物或两种乙烯－醋酸乙烯酯共聚物的混合物的添加剂（这里称作添加剂A）配合使用。在EP-A-0261957中与添加剂C一起使用的添加剂的具体例子是：添加剂A1：它是两种共聚物的1：3（W／W）混合物，一种是如

下所定义的A 2，一种是如下所定义的A 3。A 1的醋酸乙烯酯平均含量为32.75重量%，即13.7摩尔%；

添加剂A 2：它是含乙烯及约17重量%醋酸乙烯酯的共聚物，用汽相渗透法（VPO）测得的$\bar{M}n$为约3000，即6.25摩尔%；

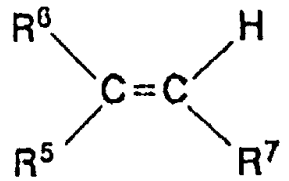
添加剂A 3，它是由乙烯和约38重量%醋酸乙烯酯组成的共聚物，用VPO测出的$\bar{M}n$为约1800，即16.6摩尔%醋酸乙烯酯；以及

添加剂A 4，它是如上所定义的添加剂A 2和A 3的50：50混合物，因此A 4的 醋酸乙烯酯平均含量为27.5重量%即11摩尔%。

在本说明书中，$\bar{M}n$是数均分子量，除非另有指出。它是用凝胶渗透色谱法（GPC）相对于聚苯乙烯标准物测得的。

在使用上述添加剂中发生的一个问题是，虽然添加剂A本身对改善中间馏出燃料油的冷流性具有好的能力，但当它与添加剂C配合时，它不是必然给出好的冷流性。本发明解决了这一问题，方法是采用含有特殊摩尔百分比的共聚单体如醋酸乙烯酯，比起使用比较添加剂来，使用含这种特殊摩尔%的添加剂，在中间馏出燃料油的冷流性方面，获得了意想不到的和惊人的效果，如下面的实施例所说明的那样。

因此，在一方面，本发明提供一类含有一种或多种油溶的乙烯与下面通式不饱和单体的共聚物的添加剂：



式中R^6是氢或甲基，

R^5是$-OOCR^8$基，其中R^8是甲酸基，或$C_1 \sim C_{28}$（通常是$C_1 \sim C_{17}$，优选$C_1 \sim C_8$）的直链或支化链烷基，或者R^5是$-COOR^8$，其中R^8如上所定义，但不是氢，而R^7是氢或如上所定义的$-COOR^8$，而且其中：

（i）当含多于1种共聚物时，在共聚物中该不饱和单体含量的算术平均值是低于11摩尔%，或者

（ii）当含一种共聚物时，在共聚物中该不饱和单体的含量为6.5～11摩尔%，优选10摩尔%。

另一方面，本发明提供此发明第一方面的添加剂的使用，以改善原油、润滑油或燃料油例如中间燃油馏份的冷流性。

第三方面，本发明提供一种组合物，它包含作为主要部分的原油，润滑油或燃料油例如中间燃油馏份，以及作为次要部份的本发明第一方面的添加剂。

第四方面，本发明提供一种浓缩物，它包含分散在液相介质中的本发明第一方面的添加剂与原油，润滑油或燃料油例如中间燃料馏份的混合物。

现将对本发明的概貌作更详细的讨论。

添加剂

所说不饱和单可以包括C_1-C_5单羧酸例如C_2-C_5单羧酸的醇酯。这类单体的例子包括醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸或异丁乙烯酯，己酸乙烯酯和辛酸乙烯酯，其中优选醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。用汽相渗透法测得的数均分子量为1000至100000，优选1000至5000的那类共聚物是优选的。如果需要，此共聚物可

得自别的共聚单体，例如它可以是三聚物或四聚物或更高聚物，例如，别的共聚单体是异烯烃例如异丁烯或二异丁烯。

当多于一种共聚物时，该不饱和单体含量的算术平均值优选为5至10摩尔%，更优选为6至10摩尔%，例如7或8至10摩尔%。

当只有一种共聚物时，该不饱和单体含量优选为7至10摩尔%，更优选为8至10摩尔%，而最优选为8至9摩尔%。

这类共聚物可由乙烯与该不饱单体共聚而制得。它们也可由乙烯不饱和酯共聚物经酯转移反应或经水解和再酯化而制得不同的乙烯不饱和酯共聚物。例如，乙烯己酸乙烯酯和乙烯辛酸乙烯酯可用这一方法由例如乙烯醋酸乙烯酯而制得。

油

此油可以是原油，即直接得自钻井并在精炼之前的油，本发明的化合物适合在它们之中用作流动改进剂或去蜡助剂。

此油可以是润滑油，它可以是动物油，果油，植物油或矿物油，例如自石脑油或锭子油至SAE30，40或50级润滑油的石油馏分，蓖麻油，鱼油或氧化矿物油。这类油可含有添加剂，这取决于它的预定的用途；其例子是粘度指数改进剂例如乙烯－丙烯共聚物，琥珀酸基分散剂，含金属分散剂添加剂，以及二硫代磷酸二烷基酯抗磨添加剂。本发明的添加剂在润滑油中适用作流动改善剂，倾点下降剂或去蜡助剂。

此油可以是燃料油例如石油基燃料油，合适的是中间燃油馏份。这类馏出燃料油通常在约110℃至约500℃，例如150℃至约400℃的范围内沸腾。燃料油可含有常压馏份 或真空馏份，或裂化气油，或直馏馏份与热裂解和／或催化裂解馏份的任意比例掺合物。

最通用的石油馏份是煤油，喷气式发机燃料，柴油，燃料油和重质燃油。燃料油可以是常压直馏馏份，或者它可含有少量例如最多至35%重量的真空瓦斯油或裂解瓦斯油或它们二者。上述低温流动问题通常涉及柴油和燃料油。本发明也适用于蔬菜基或植物基燃料油，例如菜子油（例如它的甲基酯）

添加剂在油中的浓度可以是例如每重量份50级燃料含10～2000ppm重量添加剂（活性组份），优选25～500ppm，更优选100～200ppm。添加剂浓度可包括例如下述的助添加剂。

在室温下，添加剂在油中应能溶解，每重量份油最少溶解1000ppm重量的添加剂，然而，在油的浊点附近至少一些添加剂会从溶液中沉淀出来以便把那种形状的蜡结晶进行改性。

此添加剂与例如下述的助添加剂的比例可以是例如20：1至1：20的范围之内，例如10：1至1：10，优选5：1至1：5，所有比例均为重量：重量。

助添加剂

如上所述，本发明添加剂可以与一种或多种油溶性助添加剂合用，以改善原油、润滑油或燃料油的冷流性。这类助添加剂的例子可以选自极性氮化合物，梳状聚合物，聚氧乙烯化合物，烃聚合物，以及硫羧基化合物。这类助添加剂现将作更详细的讨论。

（i）极性氮化合物

油溶性极性氮化合物可以是离子的或双极性的而且也可含有例如下面的化合物（A）至（B）的一种或多种：

（A）一种由至少1摩尔份烃基取代胺与1摩尔份含1～4个羧酸

基的烃基酸或它的酸酐反应而形成的胺盐和／或酰胺。

可以使用总共含30～300，优选50～150个碳原子的酯／酰胺类。这些氮化合物在美国专利4211534作了描述。适合的胺类通常是$C_{12}-C_{40}$长链伯、仲、叔或季胺或它们的混合物，但较短链的胺也可使用，只要所得的氮化合物是油溶的即可，因此通常共含30～300个碳原子。此氮化合物优选含有至少一条C_8-C_{40}直链，优选$C_{14}-C_{24}$烷基链段。

适用的胺类包括伯，仲，叔或季胺，但优选仲胺。叔胺和季胺仅能生成胺盐。胺类的例子包括四癸胺，椰子胺和氢化牛油胺。仲胺的例子包括 dioctacedyl amine 和甲基－二十二碳胺。胺的混合物也是合适的例如由天然材料得到那些，优选的胺是通式为HNR^1R^2氢化牛油仲胺，式中R^1和R^2是得自氢化牛油脂的烷基，而此氢化牛油脂由约4%C_{14}，31%C_{16}和59%C_{18}组成。

制备氮化合物用的合适羧酸的例子包括环己烷1，2－二羧酸，环己烯1，2－二羧酸，环戊烷1，2－二羧酸以及萘二羧酸，而1，4－二羧酸包括二烷基螺双内酯。一般说来，这些酸在其环中含约5～13个碳原子。适用于本发明的优选酸是苯二羧酸例如邻苯二甲酸，间苯二甲酸和对苯二甲酸。邻苯二甲酸及其酸酐是特别优选的。特别优选的化合物是由1摩尔份邻苯二甲酸酐与2摩尔份二氢化牛油胺反应而得到的酰胺－胺盐。其他优选化合物是这一酰胺－胺盐经脱水而形成的二酰胺。

其他例子是长链烷基或烯基取代的二羧酸衍生物，例如取代的琥珀酸的单酰胺的胺盐，它们的例子在现有技术中是公知的，并在例如US－A－4147520中作了描述。适合的胺类可以是上述的那

些。

其他例子是例如在EP－A－327423中所描述的那些缩合物。

（B）一种化合物，它包含或包括一个环系，此化合物在环系上带有至少两个下述通式（I）的取代基：

$$-A-N-R^1\ R^2 \qquad (I)$$

式中A是一个脂族烃基，它也可以被一个或多个杂原子隔断，而且它是直链或支化的，而R^1和R^2彼此相同或不同，并且各自独立地是一个含9～40个碳原子的烃基，后者也可被1个或多个杂原子隔断，取代基彼此相同或不同，而且此化合物也可以是它们的盐的形式。

优选的情况是，A含1～20个碳原子，而且优选是亚甲基或多亚甲基。

在本说明书中，“烃基”指的是由氢和碳组成的有机部分，除非另有指出，它可以是脂族的，包括脂环的；芳族的；或它们的任意组合。它可以是已取代的或未取代的烷基，芳基或芳烷基，而且也可以含不饱和性。当它被取代时的例子是氧代－，卤－，和羟基－烃基。

环系可包括碳环、杂环基稠合多环系，或者这样一个体系，在其中，这种环状系彼此连接在一起，而且在其中这种环状系可以相同或不同。当存在两种或多种这种环状系时，通式（I）的取代基可以在同一个或不同的系上，优选在相同系上。

优选的情况是，每个环状系是芳族的，更优选是苯环。最优选的是，当它的取代基优选地是在邻位或间位时，环系是单一苯环，而此

苯环可进一步被取代。

在单一环系或多环系中，环原子优选地是碳原子，但可例如包括一个或多个环N，S或O原子，在这种情况下，此化合物是杂环化合物。

这类多环系的例子包括：

（a）稠合苯结构，例如萘，蒽，菲和芘；

（b）稠合苯结构，其中没有一个或不是所有的环都是苯，例如，茚茚，氢茚，芴，以及连二亚苯；

（c）“两端”相连的环例如联苯；

（d）杂环化合物例喹啉，吲哚，2；3二氢吲哚，苯骈呋喃，香豆素，异香豆素，苯并噻吩，咔唑，及硫代二苯胺；

（e）非芳香或部分饱和环系，例如萘烷（即十氢化萘）、α-蒎烯，cardinene 以及冰片烯；以及

（f）三维结构，例如降冰片烯，双环庚烷（即降冰片烷），双环辛烷，以及双环辛烯。

每个烃基构成的R^1和R^2（通式Ⅰ）可以例如是烷基或烯基。或单一或多一烷氧烷基。优选的是，每个烃基是直链烷基。在每烃基中的碳原子数优选为16～40个，更优选为16～24个。

此外，环系仅被两个通式（Ⅰ）的取代基取代而且A是亚甲基，是优选的。

这类化合物的盐的例子是醋酸盐和盐酸盐。

这类化合物可方便地由相应的酰胺经还原而制得，而该酰胺可由仲胺与合适酰基氯反应而得。

具体的例子包括聚合物，例如GB-A-2，121，807，

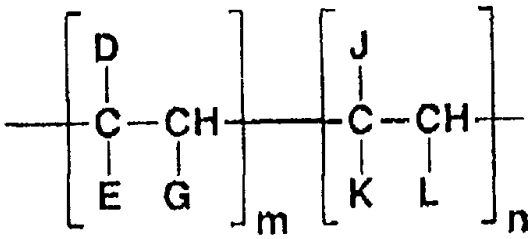
FR－A－2，592，387和DE－A－3，941，561中所述的；以及 telemer 酸与烷醇 胺 的酯，例如US－A－4，639，256中所描述的；以及含支化羧酸酯的胺、环氧化物与单羧酸聚酯的反应产物，例如US－A－4，631，071中描述的。

（ii）梳状聚合物

这类聚合物是这样一种聚合物，其中的羟基位于聚合物骨架的侧部，并在文章“梳状聚合物结构和性质”，N A Plat' e，和V P Shibaev，《J. Poly. sci. Macromolecular Revs.》8，P117～253（1974）中进行了讨论。

有益的是，梳状聚合物是一均聚物，或是至少含25摩尔%，优选至少含40摩尔%，更优选至少含50摩尔%该均聚物所含单元的共聚物，它含至少带6个、优选至少10个碳原子的侧链。

优选梳状聚合物的例子可提及下面通式的这一些：



式中 D ＝R^{11}，$COOR^{11}$，$OCOR^{11}$，$R^{12}COOR^{11}$，或OR^{11}

E ＝H，CH_3，D，或R^{12}

G ＝H或D

J ＝H，R^{12}，$R^{12}OOR^{11}$，或1个芳基或杂环基，

K ＝H，$COOR^{12}$，$OCOR^{12}$，OR^{12}，或COOH，

L ＝H，R^{12}，$COOR^{12}$，$OCOR^{12}$，COOH，或芳

基，

$R^{12} \geqslant C_{10}$烃基，

$R^{12} \geqslant C_{1}$烃基，

而m和n代表摩尔比，m在1.0～0.4的范围，n在0～0.6的范围。R^{11}有益地代表1个含10～30个碳原子的烃基，而R^{12}有益地代表含1～30个碳原子的烃基。

如果期望或需要的话梳状化合物可含有由其他单体得来的单元。包括两种或多种不同梳状化合物是属于本发明的范围之内的。

这些梳状聚合物可以是马来酸酐或富马酸与其他不饱和单体例如α－烯烃或不饱和酯例如醋酸乙烯酯的共聚物。优选但不是必要的是，虽然采用等摩尔比的共聚单体，但摩尔比从2：1至1：2是合适的，可被例如马来酸酐共聚的烯烃的例子包括1－癸烯、1－十二烯、1－十四烯、1－十六烯和1－十八烯。

此共聚物可用合适的方法进行酯化，而且虽然是优选，但不必使马来酸酐或富马酸至少50%被酯化。可使用的醇的例子包括正十二醇－1、正十四醇－1、正十六醇－1、和正十八醇－1、这类醇也可以包括每条链含1个甲基支链的那些，如1－甲基十五醇－1、2－甲基十三醇－1。该醇可以是正构醇与单甲基支化醇的混合物，优选使用纯醇类而不是商业提供的醇混合物，但若使用混合物，则R^{12}指的是烷基中的碳原子的平均数；若使用在1位或2位含有支链的醇类，则R^{12}指的是醇的直链主链段。

这些梳状聚合物可以特别是富马酸酯或依康酸酯聚合物和共聚物，例如欧洲专利申请153176，153177和225688以及WO91/16407中所述的。

特别优选的富马酸酯梳状聚合物是富马酸烷基酯与醋酸乙烯酯的共聚物，其中的烷基酯含12－20个碳原子，更具体的聚合物是烷基含14个碳原子，或此烷基是C_{14}／C_{16}烷基的混合物，它们可例如这样制取：将等摩尔的富马酸与醋酸乙烯酯进行溶液共聚合，并将所得的共聚物与醇或醇的混合物反应，而这些醇类优选直链醇。当使用混合醇时，用正构C_{14}和C_{18}醇类的1：1重量比的混合物是有益的。此外，C_{14}酯与C_{14}／C_{16}混合酯的混合物可有益地使用。在这类混合物中，C_{14}与C_{14}／C_{16}的比例在重量比1：1至4：1范围，优选2：1至7：2，最优选约3：1是有益的。

其他适合的梳状聚合物是α－烯烃与由苯乙烯和马来酸酐所得共聚物的已酯化物的共聚物；α－烯烃与由苯乙烯和富马酸所得的共聚物的已酯化物的共聚物。根据本发明，可以使用两种或多种梳状聚合物的混合物，而且如以上所指出的，这种用法是有益的。

（iii） 聚氧乙烯化合物

其例子是聚氧乙烯酯类、醚类、酯／醚类和它们的混合物，特别是含至少1个，优选至少2个C_{10}～C_{30}线形饱和烷基，以及含分子量最多为5000，优选200～5000的聚氧乙烯二醇基的那些，在该聚氧乙烯二醇中的烷基含1～4个碳原子。这些材料构成了欧洲专利申请0061895A2的主题。其他这类添加剂在美国专利4491455中作了描述。

可以使用的优选酯类、醚类或酯／醚类的结构可用下面通式表示：

$$R\text{-}O(A)\text{-}O\text{-}R^{20}$$

式中R和R_{20}可以相同或不同，而且可以是：

（a）正－烷基：

(b) 正-烷基-$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-；

(c) 正-烷基-O-$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-$(CH_2)_n$-$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-；

(d) 正-烷基-O-$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-$(CH_2)_n$-$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-

n是例如1～30，烷基是线型的和饱和的，并含有10～30个碳原子，而A代表其亚烷基含1～4个碳原子的二醇的聚亚烷基链段，例如实际上是线型的聚氧化亚甲基，聚氧乙烯或聚氧化三亚甲基部分；带低级烷基侧链时的支化度（例如聚丙二醇）可以通融，但最好是此二醇应实际上是线型的，A可含有氮。

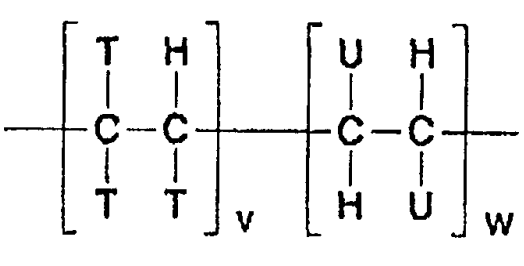
适合的二醇类通常为实际上线型的聚乙二醇（PEG）和聚丙二醇（PPG），分子量约100～50000，优选约200～2000。酯类是优选的。含10～30个碳原子的脂肪酸适用于与二醇反应，以生成酯添加剂。优选使用$C_{18～24}$脂肪酸，特别的山嵛酸。此酯类也可以通过将聚乙氧化脂肪酸或聚乙氧化醇进行酯化而制得。

聚氧化烯二酯、二醚、醚／酯及其混合物适用作添加剂，当可能存在少量单醚或单酯（在制备过程中它们常会生成）时，这种二酯优选用于窄沸点馏份。对添加剂的性能来说，存在大量二烷基化合物是重要的。具体地说，聚乙二醇、聚丙二醇或聚乙二醇／聚丙二醇混合物的硬酯酸二酯和山嵛酸二酯是优选的。

在通用种类中的其他化合物的例子是在日本公开特许公报平2-51477和平3-34790中所描述的那些，而酯化的烷氧化胺类描述在EP-A-117108和EP-A-326356中。

（iv）烃聚合物

其例子是下列通式所代表的那些：



式中　　T＝H或烷基，

U＝H、T或芳基，

v＝1．0至0．0（摩尔比）

w＝0．0至1．0（摩尔比）

这些聚合物可直接由烯属不饱和单体制得，或将由单体例如异戊二烯、丁二烯等制得的聚合物进行氢化而间接制得。

优选的烃聚合物是乙烯与至少一种α－烯烃的共聚物，数均分子量至少30，000。α－烯烃最多含20个碳原子是优选的。这类烯烃的例子是丙烯、1－丁烯、异丁烯、正辛烯－1、异辛烯－1、正癸烯－1和正－十二烯－1。此共聚物也可包含少量例如10％重量其他可共聚单体，例如α烯烃和非共轭二烯以外的烯烃。优选的共聚物是乙烯－丙烯共聚物。包括两种或多种不同的这一类型的乙烯－α－烯烃共聚物也是在本发明的范围内的。

如上所指出的，乙烯－α－烯烃共聚物的用凝胶渗透色谱法（GPC）相对于聚苯乙烯标准物而测得的数均分子量为至少60，000，优选为至少80，000，是有益的。

虽然从功能来说不存在上限，但分子量超过150，000时则因

为粘度增大而导致混合困难，故优选分子量范围为60，000和80，000至120，000。

共聚物中乙烯含量为50%至85%之间是有益的。更有益的是，乙烯含量在57～80%的范围之内，优选在58～73%的范围之内；更优选为62～71%，而最优选为65～70%。

优选的乙烯－α－烯烃共聚物是摩尔乙烯含量为62～71%，数均分子量为60，000～120，000的乙烯－丙烯共聚物，特别优选的共聚物是乙烯含量为62～71%，分子量为80，000至100，000的乙烯－丙烯共聚物。

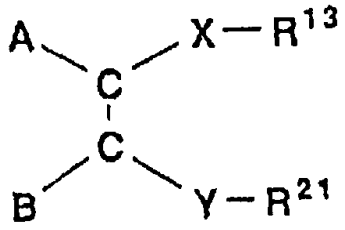
共聚物可采用本技术领域任何公知的方法来制取，例如使用齐格勒型催化剂，聚合物应实际上是无定形的，因为高结晶度聚合物在低温时相对不溶于燃料油中。

添加剂组合物还可包含另一种乙烯－α－烯烃共聚物，其数均分子量最大为7，500是有益的，更好是1，000～6，000，而优选为2，000～5，000，此数均分子量用汽相渗透法测得。合适的α－烯烃为上面给出的，或者是苯乙烯，丙烯仍是优选的。乙烯含量为60－77摩尔%是有益的，虽然对乙烯丙烯共聚物来说，含高达86摩尔%重量的乙烯也可有益地使用。

烃聚合物的例子描述于WO－A－9111488。

（v）疏羧化合物

其例子是EP－A－0，261，957中描述的那些，该专利描述了下述通式化合物的利用：



式中 $-Y-R^{21}$ 是 $SO_3^{(-)(+)}NR^3_3R^2$, $-SO_3^{(-)(+)}HNR^3_2R^{21}$,

$-SO_3^{(-)(+)}H_2NR^3R^{21}$, $-SO_3^{(-)(+)}H_3NR^{21}$,

$-SO_2NR^3R^{21}$ 或 $-SO_3R^{21}$;

$-X-R^{13}$ is $-Y-R^{21}$ 或 $-CONR^3R^{13}$,

$-CO_2^{(-)(+)}NR^3_3R^{13}$, $-CO_2^{(-)(+)}HNR^3_2R^{13}$,

$-R^4-COOR^{13}$, $-NR^3COR^{13}$,

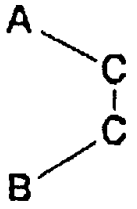
$-R^4OR^{13}$, $-R^4OCOR^{13}$, $-R^4,R^{13}$,

$-N(COR^3)R^{13}$ 或 $Z^{(-)(+)}NR^3_3R^{13}$;

$-Z^{(-)}$ is $SO_3^{(-)}$ 或 $-CO_2^{(-)}$;

R^{13}和R^{21}是烷基，烷氧烷基，或主链中至少含10个碳原子的多烷氧烷基

R^3是烃基，而且每个R^3可以相同或不同，而R^4或是不存在，或是$C_1 \sim C_5$亚烷基，而且在



中，此碳－碳（C－C）键，a）当A和B可以是烷基、烯基或取代

烃基时，它是烯属不饱和的；或 b) C－C 键是环状结构的一部分，而此环状结构可以是芳族的、多核芳族的，或环状脂族的，优选的情况是，XR^1 和 YR^2 之间含有至少三个烷基、烷氧烷基，或多烷氧烷基。

可使用多组份添加剂体系，所用添加剂的比例将取决于所要处理的燃料的性质。

浓缩物

本发明的浓缩物对把添加剂加到散装油例如馏出燃料油中是一种方便的方式，可按现有技术中的公知方法来加入。需要时此浓缩物也可含有其他的添加剂，优选含有 3～75 重量%，更优选含 3～60 重量%，最优选含 10～50%重量%的添加剂，而添加剂优选处于溶液状态之中，处于作为液体介质的载液之中，载液的例子为有机溶剂包括烃溶剂，例如石油级分如石脑油、煤油、柴油及燃料油；芳烃例如芳香级分如以“SOLVESSO”商品出售的那些；以及石蜡油如己烷和戊烷。当然，对载液必须考虑它与添加剂和油的相容性而进行选择。

可用别的方法例如本技术领域公知的那些方法把本发明添加剂加到散装油中。如果需要助添加剂，它们可以与本发明的添加剂同时加入，或不同时加入。

本发明的添加剂可以在存在燃料组合物中通用的各种其他添加剂的情况下使用，这类其他添加剂的例子是防锈剂、染料、洗涤剂、破乳剂、分散剂、抗氧剂、抗静电剂、金属去活剂、十六烷值增进剂，以及防烟剂。这类其他添加剂的存在量为约 0.001～5 重量%。

实施例

现在仅用下面实施例对本发明作具体描述。

添加剂

使用下列的添加剂。

乙烯－醋酸乙烯酯共聚物（添加剂A－E和K－S）

添加剂代号	共聚物Ⅰ		共聚物Ⅱ		醋酸乙烯酯的平均含量（摩尔%）
	醋酸乙烯酯含量（摩尔%）	在添加剂中的%（重量%）	醋酸乙烯酯含量（摩尔%）	在添加剂中的%（重量%）	
A	15.5	100			15.5
B	4.6	100			4.6
C	15.5	75	4.6	25	12.4
D	15.5	50	4.6	50	9.7
E	15.5	25	4.6	75	7.1

因此，添加剂A和B仅含单一的共聚物，而添加剂C、D和E含两种共聚物。

也使用另一均为单－乙烯－醋酸乙烯酯形式的下列添加剂。

添加剂代号	醋酸乙烯酯平均含量（摩尔%）
K	16.6
L	11.1
M	10.2
N	8.5
O	7.7
P	6.5
Q	4.8
R	3.8
S	3.2

下列各物用作助添加剂。

极性氮化合物（添加剂F）

1摩尔邻苯二甲酸酐与2摩尔二氢化牛油胺反应生成的反应产物半酰胺／半胺盐，即2－N′，N－二烷基酰胺基苯甲酸的N，N－二烷基铵盐。

梳状聚合物（添加剂G）

单体含16个碳原子线型烷基，将单体溶在环己烷中用游离基催化剂进行聚合反应所得到的数均分子量约为4000的衣康酸酯聚合物，此数均分子量用凝胶渗透色谱法（GPC）测得。

梳状聚合物（添加剂H）

似添加剂G，但其中的单体含带18个碳原子的线型烷基。

梳状聚合物（添加剂I）

富马酸二烷基酯的共聚物，$\overline{M}n$为约9500，其制法是先用主要含正-C_{14}醇和正-C_{15}，并含少量此醇类的2-甲基类似物的商业供应醇类与富马酸反应，然后以1：1的摩尔比与醋酸乙烯酯共聚。

梳状聚合物（J）

富马酸二烷基酯的共聚物，Mn为约15000，其制法是用正-C_{14}醇与富马酸反应，然后以1：1的摩尔比与醋酸乙烯酯共聚而得。

燃料

使用具有下列指出特性的燃料

代号	%蜡(重量／重量)（低于浊点10℃）	CP(浊点)（℃）	D-86蒸馏（℃）				
			IBP	20%	50%	90%	FBP
1	2.4	-4	140	208	250	334	360
2	1.1	6	187	224	271	370	392
3	2.2	-8	138	202	238	327	366

注：　IBP是始沸点

FBP是终沸点

X%是指这样一个温度，在此温时，X%体积的燃料已蒸出

检　验

把添加剂溶于油中，用未处理燃料和已用添加剂处理过的燃料进行检验，这些添加剂中的一些是本发明的，一些则不是，即它们是用作比较的。

（a）冷滤堵塞点（CFPP）

该检验按详述于Journal of Institute of Petroleum"第52卷，第510号，1966年6月，173－285页中所详述的方法进行。此检验被计划用于与汽车柴油机内中间馏份燃料油的冷流相关联。在下面检验结果每一个表中，较低的CFPP值表明它比起较高值来具有更好性能。

（b）扩展程序冷却试验

此试验是一种缓慢冷却试验，设计来指示燃料中的蜡是否将通过燃料油分布体系中常见的那类过滤器。

在试验中，含添加剂的所述燃料的冷流性能如下测定：把300ml燃料以2℃／小时的速度线性地冷却至检测温度，然后保持恒定。和缓搅拌使已沉于瓶底的蜡分散开，然后插入一个冷滤堵塞点（CFPP）过滤装置，后者详述于"Journal of the Institute of Petroleum 第52卷，第510号，1966年6月，PP．173－185中，打开塞子，接上500mmHg的真空，当200ml燃料已通过过滤器进入刻度接收器后，关上塞子。若

200ml通过了给定筛号，记上“合格”；若产生堵塞，则记上“失败”。

使用了一系列带有不同大小过滤器筛网的CFPP过滤器装置，包括LTFT（AMS100，65）和大众汽车公司油箱过滤器（零件号KA/4-270/65，431-201-511）以测定燃料将通过的最小目数。过滤器筛网的大小按增大的顺序排列，即按检测难度降低的顺序排列：10μ、15u、20μ、25μ、500，LTFT，350、VW、250、200、150、120、100、80、60、40和30，其中的纯数字是指目数，为了进行比较，每一表中的结果按数字顺序编级，小数字的结果优于大数字的结果。

结　果

结果示于下列各表中，其中的添加剂用上述添加剂代号标出。根据添加剂代号，EVA指乙烯－醋酸乙烯酯共聚物，而VA指醋酸乙烯酯。

标以“比较”的实施例是比较实施例。

表　　1

燃料1：处理级别EVA：200ppm；F：200ppm；G：200ppm不带H；100ppm带H；H：100ppm

实施例	EVA；摩尔% VA	助添加剂	检验	
			CFPP (°C)	XPCT (级别代号)
主剂			-3.5	30#
1(比较)	A 15.5	F,G	-7.5	500# (2)
2(比较)	C 12.4	F,G	-9	LTFT (3)
1	D 9.7	F,G	-13.5	10μ (1)
2	E 7.1	F,G	-10.5	VW (4)
3(比较)	A 15.5	F,G,H	-9	500# (4)
4(比较)	C 12.4	F,G,H	-10	25μ (3)
3	D 9.7	F,G,H	-15.5	15μ (2)
4	E 7.1	F,G,H	-18.0	10μ (1)

表　　2

燃料3：处理级别EVA：60ppm；F：40ppm；I：100ppm

实施例	EVA；摩尔% VA	检验	
		CFPP (°C)	XPCT (级别代号)
主剂		-10	
7(比较)	K 16.6	-10.5	40# (7)
8(比较)	L 11.1	-13	80# (1)
10	N 8.5	-15	80# (1)
11	O 7.7	-14.5	80# (1)
9(比较)	Q 4.8	-12.5	80# (1)
10(比较)	R 3.8	-12.5	60# (5)
11(比较)	S 3.2	-12.5	60# (5)

表　　3

燃料2：处理级别EVA：60ppm；F：40ppm

实施例	EVA；摩尔% VA	检验	
		CFPP (°C)	XPCT (级别代号)
主剂		-1	200#
12(比较)	K 16.6	-4.5	200# (6)
13(比较)	L 11.1	-3	200# (6)
12	M 10.2	-4	350# (4)
13	N 8.5	-4.5	LTFT (3)
14	O 7.7	-5.5	25μ (2)
15	P 6.5	-4.5	350# (4)
14(比较)	R 3.8	-2.5	20μ (1)

表　　4

燃料2：处理级别EVA：60ppm；F：40ppm；J：100ppm

实施例	EVA；摩尔% VA	检验	
		CFPP (°C)	XPCT（级别代号）
主剂		-1	200#
15 (比较)	K 16.6	-4.5	200# (6)
16 (比较)	L 11.1	-15	200# (6)
16	M 10.2	-17	500# (1)
17	N 8.5	-18	350# (3)
18	O 7.7	-18.5	500# (1)
19	P 6.5	-16	350# (3)
17 (比较)	Q 3.8	-17.5	350# (3)

“主剂”实施例是指这样一种燃料（即不含添加剂的）；

标以1～19的实施例是本发明的实施例，比起相应的比较实施例来 它们在性能方面有了改进。