



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91105009.4

[51]Int.Cl⁶

C10L 1/18

[45]授权公告日 1995 年 7 月 5 日

[24]颁证日 95.4.21

[21]申请号 91105009.4

[22]申请日 91.7.23

[30]优先权

[32]90.7.25 [33]NL[31]9001691

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 艾特·底伦特 马·约·雷诺特

汉·泊·马·托马旬

C10M143/08

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

C08G 67/02

代理人 孙 爱

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烃油组合物

[57]摘要

含有由一氧化碳与一个或多个 $C_{10+\alpha}$ -烯烃聚合的聚合物作为添加剂的烃油组合物, 在聚合物中源于一氧化碳的单元与源于烯烃的单体大体按交替的方式出现, 该烃油呈现改进了的倾点、冷滤堵塞点和/或浊点。

权 利 要 求 书

1. 含有一种烃油和一种聚合物添加剂的烃油组合物,其特征在于它们包括一种饱和链烃油,以及作为添加剂的由一氧化碳与一种或多种每分子至少含有 10 个以上碳原子的 α -烯烃($C_{10}+\alpha$ -烯烃)生成的线型聚合物,其中源于一氧化碳的聚合物单元与源于烯烃的聚合物单元以交替的方式出现,所述聚合物的重均分子量(M_w)为 10^3 至 10^6 ,和每公斤烃油含有 1—10,000mg 聚合物。

2. 按权利要求 1 的烃油组合物,其特征在于聚合物具有 10^4 至 10^5 的重均分子量(M_w)。

3. 按权利要求 1 或 2 的烃油组合物,其特征在于聚合物制备反应作为单体的 $C_{10}+\alpha$ -烯烃,每分子含有少于 40 个碳原子。

4. 按权利要求 1 或 2 的烃油组合物,其特征在于它们含有作为添加剂的聚合物,它选自一氧化碳/正十四烯—1 共聚物,一氧化碳/正十六烯—1 共聚物,一氧化碳/正十四烯—1/正十八烯—1 三元共聚物及一氧化碳/正十四烯—1 的共聚物和一氧化碳/正十六烯—1 共聚物的混合物。

5. 按权利要求 1 或 2 的烃油组合物,其特征在于每公斤烃油中含有 10—1,000mg 的聚合物。

烃油组合物

本发明涉及由烃油和聚合物添加剂组成的新型烃油组合物。

烃油如汽油、柴油、润滑油及原油均含有相当量的饱和链烃。当这些油在低温下贮存、运输及使用时，会产生饱和链烃的结晶。为了解决这些问题，通常将一定量的聚合物加入到饱和烃油中，具有这种作用的最常用的聚合物是乙烯和乙酸乙烯酯的高分子共聚物，各种牌号均可在市场上买到。尽管它们通常都是很有效的，但就活性而言仍需要进一步改进。

在申请人进行的一项有关应用在饱和烃油中加入聚合物，作为添加剂，以改善这些油的低温性能的研究中，新近发现了一种似乎非常适于降低这些油的倾点（PP），浊点（CP），和/或冷滤堵塞点（CFPP）的聚合物。将这些聚合物与上述所提到的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物比较可以看出，前者比市售添加剂有较高的活性。这就是说，与市售添加剂相比，在相同浓度下，由申请人所研究的具有该作用的聚合物可以使PP，CP和/或CFPP降低较多，或者换一种说法，在较低的浓度下，可以得到PP，CP和/或CFPP相同的降低。这些聚合物是一氧化碳与一种或多种至少每个分子有10个碳原子的 α -烯烃（以下简称为 C_{10}^+ α -烯烃）和任选的另外一种或多种每个分子有小于10个碳原子的烯烃（以下简称为 C_{10}^- 烯烃）的线型聚合物，聚合物中一种单元来自于一氧化碳，另一种单元来自烯烃，大致以交替共聚的方式出现。虽然这些聚合物本身 已知的，但这些聚合物作为在饱和链烃油中的添加剂的用途还是新型的。为了这个目的，专门合成了一些由申请人发现的适于作为饱和链烃油添加剂的聚合物并且它们是新的化合物。是一氧化碳与一种或多种 C_{10}^+ α -

烯烃的聚合物，其重均分子量 $\overline{M}_w$ 大于 10^4 。这些聚合物是在含有大于90%（体积比）非质子溶液的稀释剂存在下，升高温度和压力，将单体与含有Ⅷ族金属和磷二齿配位体接触而制备的，其中磷二齿配位体的通式为 $(R^1R^2P)_2R$ ，此处 R^1 ， R^2 代表相同的或不同的任选的极性取代脂肪烃基， R 为用于桥连两个磷原子的至少含有两个碳原子的二价的有机桥基。

因此，本专利申请涉及新型烃油组合物，它含有烃油和作为添加剂的一氧化碳与一种或多种 $C_{10}+\alpha$ -烯烃和任选的另外一种或多种 C_1 -烯烃的线型聚合物，聚合物中来自一氧化碳的单元和来自烯烃的另一单元大致以交替的方式出现。本专利申请还涉及重均分子量大于 10^4 的一氧化碳与一种或多种 $C_{10}+\alpha$ -烯烃的聚合物，其中源于一氧化碳的聚合物单元和另一种源于烯烃的聚合物单元大致以交替的方式出现。最后本发明将涉及用来作饱和链烃油添加剂用途的一种或多种烯烃的共聚物，其特点在于该共聚物为一氧化碳与一种或多种 $C_{10}+\alpha$ -烯烃和任选的另外的一种或多种 C_1 -烯烃的线型共聚物，聚合物中来自一氧化碳的单元和来自烯烃的单元大致是以交替的方式出现的，另外这种新型聚合物的制备方法是在含有大于90%（体积）非质子溶液的稀释剂的存在下，升高温度和压力，将单体与组成为Ⅷ族金属和通式为 $(R^1R^2P)_2R$ 的磷二齿配位体的催化剂进行接触。

象饱和链烃油，特别是上述的汽油、柴油、润滑油及原油，其低温性能按照本发明均可得到改进，在饱和链烃汽油中应用本聚合物可以得到很好的效果。按照本发明适于用做烃油组合物的聚合物的分子量可以有很宽的范围，所用聚合物较好的重均分子量 $(\overline{M}_w)$ 是在 10^3 到 10^6 ，实际上是在 10^4 到 10^5 。在聚合物制备中用做单体的

$C_{10}+\alpha$ -烯烃最好是没有支链。最好每分子中碳原子少于40，特别是少于30。较适宜的聚合物分子量和 $C_{10}+\alpha$ -烯烃的碳原子数的选择大致是由在烃油中的饱和链烃所决定的。在聚合物的制备中，除了 $C_{10}+\alpha$ -烯烃外，还要用到 C_3 -烯烃，例如，乙烯、丙烯、丁烯-1和环戊烯。在聚合物的制备中，最好全部采用 $C_{10}+\alpha$ -烯烃作为烯烃，在制备聚合物的单体混合物中除了一氧化碳外还含有一种或多种 $C_{10}+\alpha$ -烯烃。所提及的一氧化碳/正十四烯-1的共聚物和一氧化碳/正十六烯-1的共聚物都是在饱和链烃油中加入聚合物取得很好效果的实例，具有该作用的非常适用的三元共聚物的实例如提出的一氧化碳/正十四烯-1/正十八烯-1三元共聚物。按照本发明，除了单一的聚合物外，也可在烃油组合物中采用聚合物混合物，例如，在饱和链烃油中采用一氧化碳/正十四烯-1共聚物和一氧化碳/正十六烯共聚物的混合物，也取得了很好的效果。按照本发明，饱和链烃油中所用的聚合物的量有较宽的范围，较好的是在每公斤烃油中加入1-10,000特别是10-1000mg。除了该聚合物外，按照本发明的烃油组合物中还含有其它添加剂，例如抗氧剂、抗腐蚀剂和金属成活剂。

一氧化碳与乙烯及与一种或多种每个分子至少含有三个碳原子的 α -烯烃（以下称为 $C_3+\alpha$ -烯烃）的线型聚合物，其中来自一氧化碳的单元与来自烯烃的单元大致是以交替的方式出现的。其 $\overline{M}_w$ 大于 10^4 ，该聚合物的制备是在非质子稀释剂存在下，升高温度和压力，将单体与含有VIII族金属和通式为 $(R^3 R^4 P)_2 R$ 的磷二齿配位体的催化剂组合物接触，以很快的反应速度进行，其中 R^3 和 R^4 代表相同或不同的任选的极性取代芳基， R 如前所定义。上述提及的制备方

法被证明不太适用于一氧化碳与一种或多种 $C_{3+\alpha}$ - 烯烃（也就是说，没有乙烯存在下）的聚合物的制备反应中。聚合物中来自一氧化碳的单元与来自烯烃的另一单元大致以交替的方式出现。尽管这样该类型的聚合物也可制备。象一氧化碳与丙烯或与丁烯-1 的共聚物，但是只能以较低的反应速度进行并且形成的聚合物的 $\overline{M}_w$ 也较低。同时还发现，如果将催化剂中通式为 $(R^3 R^4 P)_2 R$ 磷二齿配位体的组合物改变为通式 $(R^1 R^2 P)_2 R$ 的组分（此处， R^1, R^2 如前定义），则上述提及的一氧化碳与一种或多种 $C_{3+\alpha}$ - 烯烃的聚合反应可以达到很快的反应速度，聚合物的 $\overline{M}_w$ 也可以达到很高。

如上所述，对于为改善这些油的低温性，在饱和链烃油中使用的添加剂来说，特别令人满意的是产生于一氧化碳与一种或多种 $C_{10+\alpha}$ - 烯烃的新型聚合物，其 $\overline{M}_w$ 大于 10^4 。本申请人对于这些聚合物制备进行了一项研究，该项研究表明，在一氧化碳与一个 $C_{3+\alpha}$ - 烯烃的聚合反应中，所用催化剂组合物含有一个通式为 $(R^1 R^2 P)_2 R$ 的磷二齿配位体，并且在一个非质子稀释剂的存在下，随着用做共聚单体的 $C_{3+\alpha}$ - 烯烃每个分子所含的碳原子数的增多，将产生反应速度的大幅度下降，所形成的聚合物的 $\overline{M}_w$ 也将有大幅度的降低。尽管以这种方法，用丙烯和丁烯-1 作为共聚单体，能够以适当的速度制备出具有较高的 $\overline{M}_w$ 的聚合物，但是象辛烯-1 被用做共聚单体的话，则以适当的速度制备较高的 $\overline{M}_w$ 的聚合物仍然是很困难的。根据由申请人所进行的研究结果认为直到最近仍未发现可以用该方法在适当的反应速度下，制备一氧化碳与一种或多种 $C_{10+\alpha}$ - 烯烃的聚合物，其 $\overline{M}_w$ 在 10^4 以上。

但是，申请人就该课题的进一步的研究显示，采用含有 VIII 族金属

和具有通式为 $(R^1 R^2 P)_2 R$ 的磷二齿配位体的催化剂组合物，一氧化碳与一种或多种 $C_{10}+$ α -烯烃的聚合物可以适当的速度制备，其中来自一氧化碳的单元与所用的烯烃的另一单元大致以交替的方式反应，且该聚合物有大于 10^4 的 $\overline{M}_w$ ，其聚合反应是在含有大于 90%（体积）的非质子溶液的稀释剂中进行的。

一氧化碳与一种或多种 $C_{10}+$ α -烯烃的聚合物，其中来自一氧化碳的单元与来自烯烃的另一单元大致以交替的方式出现，该聚合物本身是新型的。

作为申请人制备的新型聚合物的例子，提出一氧化碳/正十四烯-1 共聚物，一氧化碳/正十六烯-1 共聚物，一氧化碳/正十八烯-1 共聚物，一氧化碳/正十四烯-1/正十八烯-1 三元共聚物，一氧化碳/正十四烯-1/正十六烯-1/正十八烯-1 四元共聚物，一氧化碳/正十二烯-1/正十四烯-1/正十六烯-1/正十八烯-1 聚合物和一氧化碳与每分子含有 20~24 个碳原子的直链 α -烯烃的混合物的聚合物。

按照本发明，在新型聚合物的制备反应中，选用适当的含有Ⅷ族金属和具有通式 $(R^1 R^2 P)_2 R$ 的磷二齿配位体的催化剂组合物。在本专利申请中，Ⅷ族金属显然是指贵金属如钨、铑、钯、铱、铱和铂，以及铁组元素如铁、钴和镍。在催化剂组分中，Ⅷ族金属较好选用钯、镍和钴，最好是选用钯做为Ⅷ族金属。Ⅷ族金属被引入到催化剂组合物中效果较好的方法是形成羧酸盐，特别是一种乙酸盐。除了Ⅷ族金属和磷二齿配位体外，该催化剂组合物中最好还含有其 pK_a 小于 6 的一种酸的阴离子，特别是其 pK_a 小于 2 的一种酸的阴离子。无机酸如高氯酸，磺酸如对甲基苯磺酸，以及卤代羧酸如三氟代乙酸

都是 P_{K_a} 小于2的酸的例子。在催化剂组合物中引入的阴离子或者以化合物的形式，所期望的阴离子从中分裂出来，或者是以化合物混合物的形式，其中所期望的阴离子通过相互反应而生成。通常在催化剂组合物中所用的阴离子是以酸的形式，如果理想一些的话，阴离子被引入到催化剂组合物中也可以以一个相关的酸的主族金属盐或者一个非贵重的过渡金属盐的形式，高氯酸镍做为 P_{K_a} 小于2的酸的盐是非常合适的。如果选择的是羧酸的阴离子，则将以酸的形式，或以其衍生物如一种烷基或芳基酯，一种酰胺，一种亚胺，一种酸酐，一种原酯，一种内酯，一种内酰胺或亚烷基二羧酸的形式引入到催化剂组分中。在催化剂组合物中，阴离子最好以每克原子Ⅷ族金属1~100，特别是2~50 mol的量存在。除了做为一个单独的组分使用外，也可用于 P_{K_a} 小于6的酸的阴离子在催化剂组合物中例如三氟乙酸钡或对甲苯磺酸钡之类的Ⅷ族金属化合物的形式而存在。

除了一个Ⅷ族金属，一个磷二齿配位体和任选的其 P_{K_a} 小于6的酸的阴离子外，催化剂组合物中最好还含有一种有机氧化剂。比较适用的有机氧化物的实例是1, 2-和1, 4-醌类，脂肪烃亚硝酸酯，例如亚硝酸丁酯，和芳烃硝基化合物例如硝基苯，及2, 4-二硝基甲苯，较好的是采用1, 4-醌类例如1, 4-苯醌和1, 4-萘醌。所用的有机氧化剂的量最好是每克原子Ⅷ族金属5到5000特别是10~1000 mol。在催化剂组合物中存在的磷二齿配位体的量最好是按每克原子Ⅷ族金属0.5~2，特别是0.75~1.5 mol。在通式为 $(R^1 R^2 P)_2$ 的磷二齿配位体中，基团 R^1 和 R^2 所含的碳原子数每个最好不超过10个，特别是不超过6个。更好的（是 R^1 和 R^2 基团具有相同的烷基的）磷二齿配位体。对于在磷二齿配位体中

的桥基 R 来说，较好的桥基为在桥中至少两个是碳原子的含有三个原子的桥基。比较合适的桥基的例子如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基， $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 基， $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 基和 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 基。用在本催化剂组合物的非常适用的磷二齿配位体是 1, 3-双(正丁基膦)丙烷。

用于聚合物制备反应的催化剂组合物的量可以有很大的范围，对于每摩尔要聚合的烯烃，所用催化剂组合物的量最好是含有 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ ，特别是 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 克原子 VIII 族金属。

在聚合物制备反应的例子中，单体与催化剂组合物的接触是在一个由大于 90% (体积) 的非质子溶液组成的稀释剂存在下进行的，极性的和非极性的溶液均可适用作非质子溶液，极性非质子溶液的例子提及脂肪族酮类象丙酮和甲乙酮，脂肪族羧酸酯类象乙酸甲酯，乙酸乙酯和丙酸甲酯，环醚类象四氢呋喃，和二噁烷，二醇的烷基醚类象二甘醇二甲醚，内酯类象 γ -丁内酯，内酰胺类象 N-甲基吡咯烷酮，环矾类如环丁矾。非极性溶液的例子则涉及到一些烃类，象正己烷，正庚烷，环己烷和甲苯。聚合反应在其中进行的稀释剂中最好还含有少量的质子溶液，低级脂肪醇，特别是甲醇是最适于作该用途的。在四氢呋喃和甲醇的混合物中进行的聚合反应取得了很好的结果。更理想一些的话，用做单体的 C_{10}^+ α -烯烃可以完成非质子溶液部分起的作用，这样使得在没有加入象四氢呋喃这样的非质子溶液的情况下，也可以使得聚合反应进行。这样的聚合反应实例如一氧化碳/正十六烯-1 共聚物的制备，该聚合反应是通过一氧化碳和正十六烯-1 与催化剂组合物的甲醇溶液的接触来进行的。

聚合反应最好是在 $25 \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度和 $2 \sim 150$ 巴的压力

下进行，实际上是 $30 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 和 $5 \sim 100$ 巴的压力。烯烃与一氧化碳的分子比最好是介于 $10:1$ 到 $1:10$ 之间，特别是在 $5:1$ 到 $1:5$ 之间。

现在将借助下列的实施例来阐述本发明。

在实施例中，所用的缩写符号将有如下意义：

CO	一氧化碳
$\text{C}_{12}^=$	正十二烯-1
$\text{C}_{14}^=$	正十四烯-1
$\text{C}_{16}^=$	正十六烯-1
$\text{C}_{18}^=$	正十八烯-1
$\text{C}_{20}^= - \text{C}_{24}^=$	每个分子有 $20 \sim 24$ 个碳原子的线型 α -烯烃的混合物。

实施例 1

用下列步骤制备一个 $\text{CO} / \text{C}_{14}^=$ 的共聚物。在一个 250 ml 容积的，有搅拌的高压釜中，氮气保护下装有 100 ml 四氢呋喃和 40 ml 的 $\text{C}_{14}^=$ ，加入含有下列组分的催化剂溶液：

5 ml	甲醇
0.1 mmol	乙酸钨
0.5 mmol	高氯酸镍
0.12 mmol	1, 3-二(二正丁基膦)丙烷，以及
6 mmol	萘醌

在注入CO到压力为 40 巴后，高压釜内的温度加热到 35°C 。 20 小时后，冷却反应混合物至室温并降压，终止聚合反应。在反应混合物中加入丙酮后，聚合物被分离出来，用丙酮洗涤并干燥。

$\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi}$ 共聚物的产量为 40 g, $\overline{M}_w$ 为 103,00.

实施例 2

用与实施例 1 中制备 $\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi}$ 共聚物大致相同的方法, 制备一个 $\text{CO} / \text{C}_{16}^{\pi}$ 的共聚物, 但有下列几点不同:

- a) 高压釜内 C_{14}^{π} 改为装入 40 ml 的 C_{16}^{π} ,
- b) 反应温度由 35°C 改为 50°C, $\text{CO} / \text{C}_{16}^{\pi}$ 共聚物的产量为 35 g, 其 $\overline{M}_w$ 为 20,000.

实施例 3

用与实施例 1 中制备 $\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi}$ 共聚物大致相同的方法, 制备一个 $\text{CO} / \text{C}_{18}^{\pi}$ 的共聚物, 但有以下几点不同:

- a) 高压釜内 C_{14}^{π} 改为装有 40 ml 的 C_{18}^{π} ,
- b) 反应温度由 35°C 改为 50°C,
- c) 反应时间由 20 小时改为 30 小时, $\text{CO} / \text{C}_{18}^{\pi}$ 共聚物的产量为 40 g, $\overline{M}_w$ 为 20300.

实施例 4

用与实施例 1 中制备 $\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi}$ 共聚物的大致相同的方法, 制备一个 $\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi} / \text{C}_{18}^{\pi}$ 的三元共聚物, 但所不同的是装入的 C_{14}^{π} 由 40 ml 改为 30 ml, 再加入 30 ml 的 C_{18}^{π} .

$\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi} / \text{C}_{18}^{\pi}$ 三元共聚物的产量为 41 g, $\overline{M}_w$ 为 78,000.

实施例 5

用与实施例 1 中制备 $\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi}$ 共聚物大致相同的方法, 制备一个 $\text{CO} / \text{C}_{14}^{\pi} / \text{C}_{16}^{\pi} / \text{C}_{18}^{\pi}$ 四元共聚物, 但有以下几点不同:

- a) 高压釜内由原来纯粹的 C_{14}^{π} 变为装有 40 ml $\text{C}_{14}^{\pi} / \text{C}_{16}^{\pi} / \text{C}_{18}^{\pi}$ 的混合物, 其分子比为 1 : 2 : 1,

- b) CO 注入高压釜中由原来的 40 巴改为 70 巴,
- c) 反应温度由 35°C 改为 50°C,
- d) 反应时间由 20 小时改为 15 小时, CO / C₁₄⁼ / C₁₆⁼ / C₁₈⁼ 四元共聚物的产量为 42 g, $\overline{M}_w$ 为 22,150.

实施例 6

用与实施例 1 中制备 CO / C₁₄⁼ 共聚物大致相同的方法, 制备一个 CO / C₂₀⁼ - C₂₄⁼ 聚合物, 但有以下几点不同:

- a) 高压釜内的 C₁₄⁼ 改为装有 40 g C₂₀⁼ - C₂₄⁼,
- b) CO 注入到高压釜内压力由 40 巴改为 70 巴,
- c) 反应温度由 35°C 改为 50°C,
- d) 反应时间由 20 小时改为 15 小时, CO / C₂₀⁼ / C₂₄⁼ 聚合物的产量为 38 g, $\overline{M}_w$ 22,700.

实施例 7

用与实施例 1 制备 CO / C₁₄⁼ 共聚物大致相同的方法, 制备一个 CO / C₁₂⁼ / C₁₄⁼ / C₁₆⁼ / C₁₈⁼ 聚合物, 但有以下几点不同:

- a) 高压釜内原来单纯的 C₁₄⁼ 改为装有 50 ml C₁₂⁼ / C₁₄⁼ / C₁₆⁼ / C₁₈⁼ 的混合物, 其分子比为 1:2:2:1,
- b) 反应温度由 35°C 改为 50°C,
- c) 反应时间由 20 小时改为 15 小时, CO / C₁₂⁼ / C₁₄⁼ / C₁₆⁼ / C₁₈⁼ 聚合物的产量为 40 g, $\overline{M}_w$ 为 28,600.

实施例 8

用与实施例 1 中制备 CO / C₁₄⁼ 共聚物大致相同的方法, 制备一个 CO / C₁₂⁼ / C₁₄⁼ / C₁₆⁼ / C₁₈⁼ 的聚合物, 但有以下几点不同:

- a) 高压釜内由原来单纯的 C₁₄⁼ 改为装有 50ml C₁₂⁼ / C₁₄⁼ / C₁₆⁼

$\text{C}_{18}^=$ 的混合物，其分子比为 2 : 1 : 1 : 2，

b) 反应温度由 35°C 改为 50°C，

c) 反应时间由 20 小时改为 15 小时， $\text{C O} / \text{C}_{12}^= / \text{C}_{14}^= / \text{C}_{16}^=$
 $/ \text{C}_{18}^=$ 聚合物的产量为 42 g， $\overline{M}_w$ 为 26,100。

实施例 9

用与实施例 1 中制备 $\text{C O} / \text{C}_{14}^=$ 共聚物大致相同的方法，制备一个 $\text{C O} / \text{C}_{16}^=$ 共聚物。但有以下几点不同：

a) 高压釜内的四氢呋喃和 $\text{C}_{14}^=$ 被改为 100 ml 的 $\text{C}_{16}^=$

b) C O 被注入到高压釜内由 40 巴的压力改为 70 巴的压力，

c) 反应温度由 35°C 改为 50°C，

d) 反应时间由 20 小时改为 15 小时， $\text{C O} / \text{C}_{16}^=$ 共聚物的产量为
45 g， $\overline{M}_w$ 为 35,400。

实施例 10

检测下列作为三种汽油 (A, B 和 C) 的添加剂以降低这些油的 PP, CP 和/或 CFPP 的聚合物和聚合物混合物。

添加剂 1：按照实施例 1 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{14}^=$ 共聚物

添加剂 2：按照实施例 2 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{16}^=$ 共聚物

添加剂 3：按照实施例 4 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{14}^= / \text{C}_{18}^=$ 三元共聚物

添加剂 4：按照实施例 1 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{14}^=$ 共聚物和按照实施例 2 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{16}^=$ 共聚物的混合物，其重量比为 1 : 1

添加剂 5：按照实施例 1 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{14}^=$ 共聚物和按照实施例 2 制备的 $\text{C O} / \text{C}_{16}^=$ 共聚物的混合物，其重量比为 1 : 3

为了便于比较，另外下列四种具有同样作用的市售添加剂也将被检测。

添加剂 6: PARAMIN ECA 5920

添加剂 7: PARAMIN ECA 8182

添加剂 8: PARAMIN ECA 8400

添加剂 9: PARAFLOW 214

这里 PARAMIN, 和 PARAFLOW 均为商标。

添加剂是以一个有机溶剂中含 50% (重量) 的溶液的形式加入到汽油中的, 实验的结果列表 1—3, 其中列出了加入聚合物溶液 (含有 50% (重量) 的活性物质) 后每种汽油的 PP, CP 和/或 CFPP, 加入量则按表列出的每公斤汽油加入的聚合物溶液的毫克数。

表 1

汽 油 A				
聚合物溶液的 加入量 m g / k g	聚合物 编 号	浊点按 A S T M D 2 5 0 0 °C	倾点按 A S T M D 9 7 °C	冷滤堵塞点 按 I P 3 0 9 °C
汽油标样 A		2	-12	-9
100	6			-15
200	6			-16
300	6			-16
400	6			-18
600	6	0		
1000	6	-1		
100	2		-18	-19
200	2		-24	
600	2	-0.5	-24	
1000	2	-1.5		
40	3			-19
400	3			-24
100	4			-17
150	4			-20
300	4			-22
2000	5		-42	
2000	6		-39	
100	7	2	-12	
200	7	2	-15	
600	7	2	-18	
1000	7	1	-24	

表 1 (续)

汽 油 A

聚合物溶液 的加入量 m g / k g	聚合物 编 号	浊点按 A S T M D 2 5 0 0 °C	倾点按 A S T M D 9 7 °C	冷滤 塞点 A S T M D 9 7 °C
100	8	1.5		
200	8	1.5		
600	8	1		
1000	8	0.5		
100	9		-12	-13
200	9		-15	-18

表 2

汽 油 B				
聚合物溶液的 加入量	聚合物 编 号	浊点按 A S T M D 2 5 0 0 °C	倾 点 按 A S T M D 9 7 °C	冷滤 塞点 按 I P 3 0 9 °C
汽油标样 B		1	-15	-9
100	6		-21	-17
400	6		-27	
600	6		-30	-18
4000	6		-30	-6
100	2		-24	-17
400	2		-30	
4000	2		-36	
100	4		-24	
4000	4		-51	-13
200	3			-20
400	3			-22

表 3

汽 油 C

聚合物溶液的 加入量	聚合物 编 号	浊点按 A S T M D 2 5 0 0 °C	倾点按 A S T M D 9 7 °C	冷滤 塞点 按 I P 3 0 9 °C
汽油标样C		0	-18	-5
75	6			-5
300	6			-6
150	2			-11
150	1			-15
300	1			-17
150	4			-18
75	3			-13
600	3		-27	

在表1到3中，测定的结果清楚地表明，按照本发明的聚合物，就其对饱和链烃油的PP，CP和/或CFPP的降低的性能来说，要比具有同样用途的市售添加剂要优越。

按照实施例1—9制备的新型聚合物的 $\bar{M}_w$ 是用GPC分析的方法测定的。应用 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 分析，发现这些聚合物为直链结构，其中来自一氧化碳的单元与来自 $\text{C}_{10}+\alpha$ -烯烃的另一单元是以交替的方式出现的。在由含有两种或多种 $\text{C}_{10}+\alpha$ -烯烃制备的聚合物中，来源于各种 $\text{C}_{10}+\alpha$ -烯烃的单元是以随机相接的方式与另一种单体反应的。