

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97128597

※ 申請日期：97.7.29

※IPC 分類：

C08F 218/00 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C10L 10/14

一、發明名稱：(中文/英文)

藉由共軛化改質之次乙基及乙烯基聚合物，其製備方法，以及其作為添加劑以改良液態碳氫化合物在低溫時之性質之應用 / POLYMERS OF ETHYLENE AND VINYL ESTERS MODIFIED BY CONJUGATION, A PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND THEIR APPLICATION AS ADDITIVES TO IMPROVE THE PROPERTIES OF LIQUID HYDROCARBONS AT LOW TEMPERATURES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法國道達爾股份有限公司 / TOTAL FRANCE

代表人：(中文/英文)

蒂瑞 德斯 克瑞思 / THIERRY DES COURIERES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國普托 92800 寇兒米薛勒 24 號

國 籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 佛德瑞克 托特 / TORT FREDERIC

2. 吉瑞丁 帕賓 / PAPIN GERALDINE

國 籍：(中文/英文)

1.~2. 法國 / FRANCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 法國、2007/07/27、07/05514

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明揭露藉由共軛化改善其於液態碳氫化合物之溶解度並降低其黏度的次乙基及乙烯基酯類基底聚合物之應用與合成，以及其做為雙重添加劑以改善液態碳氫化合物在低溫時之可濾性與流動性，尤其是蒸餾石油及原油所得之中段蒸餾液。

【先前技術】

多年來，石化工業致力於研發乙酸次乙基酯及乙酸乙烯基酯與/或丙酸乙烯基酯(EVA及EVP)類型聚合物之添加劑以改善燃油產品在低溫時之可濾性，做為LFT(限制可濾溫度)添加劑。這些添加劑可阻斷在低溫(例如：低於5°C)時石蠟晶體的形成與大小而影響其結晶過程，如此其便能通過內燃機或暖器設備內部的過濾器，於煉油廠中將此類添加劑-先前技術所熟知者-有系統地加入傳統中段蒸餾液中，依此方式處理之蒸餾液可做為柴油引擎或加熱系統的燃料使用，可於服務站將大量此類添加劑加入燃料產品中，尤其可應用於非常低溫的環境下。

其他如乙酸次乙基、乙烯基酯及如新癸酸乙烯酯(VeoVA)之具支鏈乙烯基酯於LFT中的作用亦已被揭露，US 2004/0226216。

除了這些LFT添加劑(EVA或EVP)之外，為改善蒸餾液的LFT與流動點，可加入其他物質來單獨作用或與該添加

劑共同作用以抑制限制可濾溫度及傳統碳氫化合物蒸餾液的低溫流動性。

先前技術文件揭露此類添加劑的組合以改善 LFT 及低溫時之流動溫度。

美國專利第 3 275 427 號揭露一沸點介於 177°C 與 400°C 之間之中段蒸餾液，其由 90-10%之含有 10-30%乙酸乙烯基酯的分子量為 1000-3000 之次乙基共聚物，以及 10-90%之分子量為 760 至 100,000 的聚丙烯酸十二烷基酯與/或聚異丁烯酸十二烷基酯構成，組合使用這些聚丙烯酸酯與 EVA 可改善 LFT(以 NF EN116 Norm 量測)及流動點溫度(以 NF 60105 Norm 量測)。

為運送原油及重蒸餾液，美國專利第 3726653 號的發明人面臨必需改善流動性的問題，尤其在低溫時常會有阻塞輸送管內側的狀況，為改善這些性質，碳氫化合物組成中含有 5-20%之沸點超過 350°C 且軟化溫度超過 35°C 的石蠟，發明人建議加入 10ppm-2%重量百分比的這些具 3-5 個碳原子之羧酸的烯烴酯類聚合物之混合物，分子量為 1000 至 1,000,000 的具 14-30 個碳原子之醇類，以及平均分子量為 20,000-60,000 之含 1-14(14-24 更佳)個乙酸乙烯基酯的乙酸次乙基-乙烯基酯共聚物(EVA)，烯烴酯類聚合物與乙酸次乙基-乙烯基酯共聚物的莫耳比介於 0.1 至 10 之間。

為控制於沸點介於 120°C 至 480°C 之間之中段蒸餾液中濃度小於 3%的石蠟晶體大小，美國專利第 4156422 號的

發明人建議加入 10ppm-1%重量百分比的含 14-16 個碳原子之烷基與丙烯酸及異丁烯酸之烯烴酯類均聚物的混合物，且其分子量介於 1,000 至 200,000 之間，以及平均分子量低於 4,000 之乙酸次乙基-乙烯基酯共聚物，烯烴酯類均聚物與乙酸次乙基-乙烯基酯共聚物的莫耳比介於 0.1:1 至 20:1 之間。

然而，近年來初段產品更多樣化，且與舊有中段蒸餾液相較，現有中段蒸餾液的成分更加不同，因此設計可濾性添加物，尤其是基於 EVA 與 EVP 共聚物，此外，200 年，尤其在 2005 年規格的變動已經改變內燃機與家用石油加熱系統用之蒸餾液精煉配方。

大部分所採用之蒸餾液由精煉而來，尤其是直接蒸餾碳氫化合物，熱裂解製程，氫爆裂解與/或催化裂解以及黏度還原製程。

由於柴油燃料的需求增加，精煉廠正尋求石油來源之外的成分以加入配方中，但因 LFT 與流動溫度提高而導致危及低溫效能，使燃料產品常出現問題，此類新來源包括：

— 來自裂解與黏度還原製程之較重成分，其具有高濃度之重石蠟成分（高於 18 個碳原子），

— 由氣體轉變之合成蒸餾液，如 Fischer Tropsch 製程所產生者，

— 由動植物等生物材料製成之合成蒸餾液，例如 NexBTL，

— 植物或動物性油與/或油酯，

這些新燃料來源可單獨使用或做為燃料基底與石油製成之中段蒸餾液混合，其含有 16 個碳原子或更多之長鏈石蠟。

由石油製成物與這些新來源成份的組成物所得之蒸餾液的 LFT 相對較高，且不需加入常會降低其可濾性溫度的傳統可濾性添加物（如 EVA 與 / 或 EVP），而且，通常這些添加物不溶於新組合物中。

市售含有較傳統精煉產品更高濃度長鏈石蠟的由較新粗產品所得之中段蒸餾成分亦有相同現象。

如此一來，必需尋求這些新蒸餾來源適用之可濾性添加物，並研發改善其流動點與溶解度的方法。

方法之一為藉由於聚合物鏈上增加共軛基團的形式以改變該次乙基-乙烯基酯共聚物的化學結構，以提升傳統可濾性添加物（乙酸次乙基-乙烯基酯共聚物）的功能而降低新中段蒸餾液的限制可濾溫度並改善其與傳統蒸餾液的混合程度，共軛基團可提升這些次乙基-乙烯基酯共聚物於新基底的溶解度，而無損其改善結晶性質以及限制可濾溫度與流動點的效能。

美國專利第 4161452 號揭露可聚合單體的共軛基團，例如採用起始劑以自由基反應的方式於烯烴聚合物上接上不飽和羧酸。

美國專利第 6106584 號揭露具次乙基與最多含 15 個碳原子之烷基及丙烯基和異丁烯基酯化所得之單體基團（二或更多個）構成之共聚物，這些共聚物於高壓下，採用起始

劑以自由基聚合反應的方式製得，此方法係較困難的製程。

美國專利第 2006/0137242 號揭露一低硫礦油蒸餾液（尤其是中段蒸餾液）用之抗沉澱添加劑，其設計用以改善該油類的流動性，尤其是低溫時之石蠟的分散，這些添加劑為共軛共聚物，其可由丙烯酸烷基酯（C8-C22）於含 3.5% 至 21% 莫耳百分比的乙酸乙烯酯之 EVA 共聚物上共軛製得，分子量最好介於 1,000 至 10,000 公克/莫耳之間。

美國專利第 2007/0157509 號亦揭露一低硫礦油蒸餾液（尤其是中段蒸餾液）用之抗沉澱添加劑，其設計用以改善該油類的流動性，尤其是低溫時之石蠟的分散，這些添加劑為共軛共聚物，其可由丙烯酸烷基酯（C8-C22）於次乙基共聚物上共軛製得，其中 0.5 至 16% 莫耳百分比至少含一乙烯酯，且具不超過 3.5% 莫耳百分比的乙烯酯，這些共聚物分子量最好介於 1,000 至 10,000 公克/莫耳之間，且最好與如酚醇烷基樹脂之另一共添加物一同使用，如同像 EVA 之 LFT 添加物。

一較少見於聚合物鏈上引入聚合之鏈的方法發表在 *Garcia F. G. et al. in Eur Polym J. 2002, 38, 759*，採用 CuCl 與聯吡啶為催化劑，在 80°C 下以原子轉移自由基聚合 (ATRP) 反應的方法將聚甲基異丁烯酸酯共軛於 EVA 共聚物上，其共軛效率超過 12%，由於不要求高壓條件，所以此技術容易施行。

【發明內容】

本發明首先關於新型次乙基-乙烯基酯共聚物，其係由共軛支鏈的化學改質而得。

次乙基-乙烯基酯共聚物的化學改質不僅降低聚合物的黏度，更提升其於液態碳氫化合物的溶解度，同時亦保持或改善其抑制碳氫化合物中之石蠟的結晶。

本發明另一目標係關於製備這些新型聚合物的製程，尤其是適合 EVA 聚合物與聚丙烯酸酯類之化學共軛用之 ATRP 反應，優於先前技術所提及者。

這些添加劑是專供內燃機與家用石油加熱系統蒸餾型態燃油使用，其含有高成分石蠟與低芳香族成分（以及低溶解粉末）。

本發明的優勢在於生產低黏度聚合物，其可溶於碳氫化合物且做為碳氫化合物用之可濾性添加物。

次乙基-乙烯基酯聚合物的共軛所致之溶解度提升使與共軛的聚合物作用之碳氫化合物保持其於室溫的可濾特性，並使其通過過濾器而於引擎和家用加熱設施的供料系統中向上流動。

此外，聚合物的共軛所致之黏度降低使得可以在含低量芳香族成分之碳氫化合物中提高聚合物的濃度，而不會降低溶液被抽吸與噴濺的難易度（於幫浦與注射系統中黏度與流動的限制）。

本發明揭露一共軛改質之次乙基-乙烯基聚合物，其分子量超過 10,000 公克/莫耳，包括：

a) 一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，其中 n

為介於 45 至 650 之間之正整數；

b) 至少一結構 B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_{m-x}-$ ，其中 m 為介於 5 至 110 之間之正整數， R_1 為 $(\text{C}_1-\text{C}_{15})$ 之直鏈或具支鏈的烷基團；

c) 一結構 C: $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x1}-$ 之基團，其中 $x1$ 介於 0 至 $0.95x$ 之間；

d) 至少一結構 D: $-(\text{CH}_2-\text{CHG})_{x2}-$ 或 D': $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{Q})_{x2}-$ ，其中 $x2$ 不是 0 且介於 $0.05x$ 至 x 之間，最好是 $x2$ 等於 x ，而 G 為結構 G1、G2 或 G3，其中

G1 為結構 $-\text{OCOCHCH}_3\text{Q}-$

G2 為結構 $-\text{OCOC}_2\text{Q}-$

G3 為結構 $-\text{OCOC}_2\text{SQ}-$

其中 Q 為：

一結構 Q1: $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR})_{p1}-\text{X}_q$ ，其中 $p1$ 介於 1 至 800 之間；

一或結構 Q2: $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR})_{p2}-\text{X}_q$ ，其中 $p2$ 介於 1 至 100 之間；

其中 X 為鹵素原子，最好為 Br 或 I， q 介於 0 至 1 之間， Z 為氫原子或 CH_3 基團，且 R 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和， C_1-C_{30} ，最好為 C_4-C_{15} ；

一共聚物中：

$x=x1+x2$ ，且 x 介於 0.25 至 55 之間；

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 29-97%；

於聚合物中，B 基團的莫耳百分比為 1-20%；

於聚合物中，C 基團的莫耳百分比為 0-10%；

於聚合物中，D 或 D' 基團的莫耳百分比為 0.6-64%，
而於 D 或 D' 中之 Q 基團的莫耳百分比為 8.2-99.9%。

於一較佳實施例中，共軛次乙基-乙烯基酯聚合物的分子量為 10,500 至 30,000 公克/莫耳，包括：

a) 一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，其中 n 為介於 45 至 650 之間之正整數，最好為 75 至 520；

b) 至少一結構 B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ ，其中 m 為介於 5 至 110 之間之正整數，最好為 10 至 75， R_1 為 (C_1-C_{15}) 之直鏈或具支鏈的烷基團；

c) 一結構 C： $-(CH_2-CHOH)_{x_1}-$ 之基團，其中 x_1 介於 0 至 $0.95x$ 之間，最好為 0；

d) 至少一結構 D： $-(CH_2-CHG)_{x_2}-$ ，其中 x_2 不是 0 且介於 $0.05x$ 至 x 之間，最好是 x_2 等於 x ，而 G 為結構 G1： $-OCOCHCH_3Q-$ ，其中 Q 為：

— 結構 Q1： $-(CH_2-CZCOOR)_{p_1}-X_q$ ，其中 p_1 介於 1 至 800 之間，最好介於 1 至 50 之間；

— 或結構 Q2： $-(CH_2-CZOCOR)_{p_2}-X_q$ ，其中 p_2 介於 1 至 100 之間，最好介於 1 至 10 之間；

其中 X 為鹵素原子，最好為 Br，q 介於 0 至 1 之間，Z 為氫原子或 CH_3 基團，且 R 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和， C_1-C_{30} ，最好為 C_4-C_{15} ；

— 共聚物中：

$x = x_1 + x_2$ ，且 x 介於 0.25 至 55 之間，最好為介於 0.5

至 40 之間；

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 29-97%，最好為 54-90%；

於聚合物中，B 基團的莫耳百分比為 1-20%，最好為 3.5-11%；

於聚合物中，C 基團的莫耳百分比為 0-10%，最好為 0%；

於聚合物中，D 基團的莫耳百分比為 0.6-64%，最好為 2.3-42%，而於 D 中之 Q 基團的莫耳百分比為 8.2-99.9%，最好為 35-98.7%。

最好於本發明之共聚物中，Q 為結構 Q1：
 $-(CH_2-CZCOOR_{q1})_{p1}-X_q$ ，其中 q 為 0，p1 介於 1 至 50 之間。

最好於本發明之共聚物中， R_{q1} 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和， C_6-C_{15} ，最好為 C_6-C_{12} ，尤以 2-乙基己基丙烯酸酯基最佳。

最好於本發明之共聚物中，Q 為結構 Q2：
 $-(CH_2-CZOCOR_{q2})_{p2}-X_q$ ，其中 q 為 0，p2 介於 1 至 10 之間，Z 為 H， R_{q2} 為直鏈或具支鏈之烷基， C_5-C_{25} ，最好為 C_5-C_{15} ，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級碳更佳。

最好於本發明之共聚物中， $OCOR_{q2}$ 基團為新戊酸酯基、異戊酸酯基、異己酸酯基、2-乙基己酸酯基、異壬酸酯基、異癸酸酯基、異十三酸酯基、新壬酸酯基、新癸酸酯基或異十一酸酯基之一。

最好於本發明之共聚物中， OCOR_{q2} 基團來自植物性與 / 或動物性脂肪酸，其中 R_{q2} 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， $\text{C}_8\text{-C}_{25}$ ，最好為 $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ 。

於本發明之一較佳實施例的共聚物中，結構 B 基團為：

a) 結構 B' : $-(\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'_1)_{m'}\text{-x-}$ ，其中 R'_1 為 CH_3 ，而 m' 介於 10 至 75 之間；

b) 或結構 B'' : $-(\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'_2)_{m''}\text{-x-}$ ，其中 R'_2 為 C_2H_5 ，而 m'' 介於 10 至 75 之間；

c) 或結構 B''' : $-(\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'_3)_{m'''}\text{-x-}$ ，其中 R'_3 為具支鏈之烷基， $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ ，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級碳更佳，而 m''' 介於 10 至 75 之間；

或上述的混合物，最好為結構 B' 與 B'' ，或結構 B' 與 B''' ，或結構 B'' 與 B''' 。

於本發明之一較佳實施例的共聚物中：

$n=79$ 至 515 ，

B 基團結構為結構 B' : $-(\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'_1)_{m'}\text{-x-}$ ，其中 R'_1 為 CH_3 ，而 m' 介於 10 至 71 之間， x 介於 0.5 至 36 之間，且 $x1=0$ 。

結構 Q 為結構 Q1 : $-(\text{CH}_2\text{-CHCOOR})_{p1}\text{-X}_q$ ，其中 q 為 0， $p1$ 介於 1 至 50 之間，R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ，最好為 $\text{C}_4\text{-C}_{15}$ ，更佳為 $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ ， $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 最好，尤其是 2-乙基己基丙烯酸酯基最佳，

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 54-90%，

於聚合物中，B基團的莫耳百分比為3.5-11%，

於聚合物中，C基團的莫耳百分比為0%，

於聚合物中，D基團的莫耳百分比為2.3-42%，而於D中之Q基團的莫耳百分比為35-98.7%。

本發明另一目標係關於製備本發明之共軛聚合物的製程，包括下述步驟：

i)供應起始之次乙基-乙烯基酯聚合物，含有：

a)一結構A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，

b)至少一結構B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ ，其中 R_1 至少為 C_1-C_{15} 之直鏈或具支鏈的烷基團； CH_2SH 或 CH_2I 基團之一；

n 與 m 的範圍為使起始聚合物的平均分子量介於3,000至20,000公克/莫耳之間；接著

ii)加入自由基起始劑並於可聚合單體的起始位置進行催化自由基聚合反應，可聚合單體為結構M1： $CH_2=CZC00R$ 或結構M2： $CH_2=CZOCOR$ ，單體M1或M2中之Z為氫原子或 CH_3 基團，R可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， C_1-C_{30} ，單體M1的聚合使於起始位置的Q1基團中之 $p1$ 介於1至800，或單體M2的聚合使於起始位置的Q2基團中之 $p2$ 介於1至100。

於本發明之一較佳實施例中，製備本發明之共軛聚合物的製程，包括下述步驟：

j)供應起始之次乙基-乙烯基酯聚合物，含有：

a)一結構A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，

b)至少一結構B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ ，其中 R_1 至少為

C_1-C_{15} 之直鏈或具支鏈的烷基團之一；

n 與 m 的範圍為使起始聚合物的平均分子量介於 3,000 至 20,000 公克/莫耳之間；接著

jj) 部分水解基團 B 中之烷基酯使於可水解部位的水解效率小於或等於 50%，最好小於該部位的 20%；接著

jjj) 至少部份酯化結構 $XOC-CH_2-jX_j-CH_3$ 中含鹵素羧酸之具鹵素的位置，其中 j 為 1 或 2， X 為鹵素原子，最好是 Cl，此酯化效率大於 50%，最好是 80%，100% 更佳；接著

jjjj) 單體結構 $M1: CH_2=CZCOOR$ 或結構 $M2: CH_2=CZOCOR$ 於起始位置的聚合引入鹵素原子，其中 Z 為氫原子或 CH_3 基團， R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， C_1-C_{30} ，單體 $M1$ 的聚合使於起始位置的 $Q1$ 基團中之 $p1$ 介於 1 至 50，或單體 $M2$ 的聚合使於起始位置的 $Q2$ 基團中之 $p2$ 介於 1 至 6。

依據本發明之一較佳實施例中的製程，步驟 jjjj) 係於含有過渡金屬，最好為如 $CuBr$ 之鹵化銅與含氮配位基的催化系統下進行原子轉移自由基聚合(ATRP)反應而完成。

依據本發明之另一較佳實施例中的製程，步驟 jjjj) 係於自由基起始劑存在下進行自由基轉移反應而完成。

依據本發明之另一較佳實施例中的製程，步驟 jj) 後緊接著將結構如 $TOC-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-$ 之具官能基聚丙烯酸酯共軛的步驟 kk)，其中 $p1$ 和 R 與上述所定義者相同， T 為鹵素原子，尤其是 Cl 或 OH 基團，於步驟 jj) 中將共聚物部分水解所產生之醇基。

於本發明之製程中，由單體 M1 或 M2 於該起始位置聚合所得之共聚物 Q1 或 Q2 基團的重量之共軛效率為 10 至 80%，最好為 15 至 70。

本發明另一目標係於蒸餾液中所加入之本發明的濃縮聚合物溶液，濃度最好超過 50%重量百分比，介於 60 至 80%重量百分比之間更佳。

本發明另一目標係採用濃縮溶液做為添加劑來改善中段蒸餾碳氫化合物的可濾性與流動性。

最好是，所應用之碳氫化合物中所含的超過 18 個碳原子的石蠟含量大於 4%重量百分比。

最好是以本發明之濃縮溶液為內燃機燃油或家用加熱系統用油的基底。

本發明另一目標係發展具雙重功用之添加劑，可降低含有本發明之共軛聚合物的液體碳氫化合物之限制可濾溫度與流動性。

本發明另一目標係關於中段蒸餾液至少含有一主要成分為低硫中段蒸餾碳氫化合物，其中硫含量低於 5,000ppm，最好為低於 500ppm，低於 50ppm 更佳，以及少量成分為上述至少具可濾性與流動性之雙重功效的添加劑。

於本發明之蒸餾液中，主要成分最好為沸點是 150-450℃ 的蒸餾液，其結晶起始溫度 T_{cc} 高於或等於 -5℃，最好介於 -5℃ 至 +10℃ 之間，且包含直接蒸餾液、減壓蒸餾液、加氫蒸餾液、催化裂解與/或氫爆裂解減壓蒸餾所得之蒸餾

液、ARDS(環境脫硫殘渣)與/或黏度還原製程所得之蒸餾液、Fischer Tropsch 製程回收物之蒸餾液、植物與/或動物基底之生物材料經 BTL(液態生物能源)轉換所得之蒸餾液，單一或混合使用，以及植物與/或動物基底脂質之酯類，或上述之混合物。

本發明之蒸餾液所含超過 18 個碳原子的正石蠟濃度最好大於 4%重量百分比。

本發明之蒸餾液所含超過 24 個碳原子的正石蠟含量最好大於或等於 0.7%重量百分比。

本發明之蒸餾液所含介於 C24 至 C40 個碳原子的正石蠟含量最好介於 0.7 至 2%重量百分比之間。

本發明之內燃機燃料含有 0-500ppm 的硫以及至少一種本發明之蒸餾液。

燃料最好含有一種本發明之蒸餾液，其中的次要成分至少含有一種 10-5,000ppm 的如上述之具可濾性與流動性的雙效添加劑，可與其它如去污劑、分散劑、抗乳化劑、去泡劑、抗菌劑、除臭劑、十六烷改良劑(ketane improvers)、防腐蝕劑之添加劑，以及改變摩擦、潤滑、氧化、濁點、傾點、沉澱與導電性之改質劑混合使用。

本發明之加熱用燃料含有 0-5,000ppm 的硫以及至少一種本發明之蒸餾液。

本發明之家用重油含有至少一種本發明之蒸餾液。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出實施例，並配合所附圖式，作詳細說

明如下：

【實施方式】

起始聚合物之說明

本發明製程中所採用之次乙基-乙烯基酯共聚物包括：

a)一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團；

b)至少一結構 B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ ，其中 R_1 至少為 (C_1-C_{15}) 之直鏈或具支鏈的烷基團、 CH_2SH 或 CH_2I 之一；

n 與 m 的數值在使起始聚合物的平均分子量介於 3,000 至 20,000 公克/莫耳之間，最好為介於 5,000 至 15,000 公克/莫耳之間，最好 n 為介於 45 至 650 間之整數且 m 為介於 5 至 110 間之整數。

依據一實施例，結構 B 基團為：

a)結構 B'： $-(CH_2-CHOCOR'_1)_{m'}-$ ，其中 R'_1 為 CH_3 ，而 m' 介於 10 至 75 之間；

b)或結構 B''： $-(CH_2-CHOCOR''_1)_{m''}-$ ，其中 R''_1 為 C_2H_5 ，而 m'' 介於 10 至 75 之間；

c)或結構 B'''： $-(CH_2-CHOCOR'''_1)_{m'''}-$ ，其中 R'''_1 為具支鏈之烷基， C_5-C_{15} ，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級碳更佳，而 m''' 介於 10 至 75 之間；或上述的混合物，最好為結構 B' 與 B''，或結構 B' 與 B'''，或結構 B'' 與 B'''。

基團 $OCOR_1$ 最好為 EVA 乙酸乙烯基酯或 EVP 丙酸乙烯

基酯或 EVeO 新脂肪酸乙烯基酯，結構 B 基團中之 R_1 亦可為 CH_2SH 或 CH_2I 基團。

酯基中的數字 m 的統計分布決定了聚次乙基片段的長度，並影響聚合物的溶解度，EVA 與 / 或 EVP 與 / 或 EVeO 可混入石蠟晶體中而藉以控制結晶製程，影響晶體大小及所形成晶體的形態。

於結構 B' ' ' 基團的案例 c) 中，支鏈之烷基酯為 C_5-C_{15} 基團，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級碳更佳，新脂肪酸酯 $OCOR'$ ' ' 基團最好為新戊酸酯基、異戊酸酯基、異己酸酯基、2-乙基己酸酯基、異壬酸酯基、異癸酸酯基、異十三酸酯基、新壬酸酯基、新癸酸酯基或異十一酸酯基之一。

本發明之共軛聚合物製程說明

本發明之次乙基與乙烯基酯基底聚合物的製程中有如過氧化物之自由基起始劑的參予，其啟動如上述之起始次乙基-乙烯基酯共聚物上乙烯基單體取代基的自由基聚合反應，此步驟過程中，起始位置係於典型自由基聚合過程之單體聚合進程時建立。

中間體係於起始次乙基-乙烯基酯聚合物骨架中基團 B: $-(CH_2-C \cdot OCOR_1)_m-$ 的四級碳上形成自由基 $C \cdot$ ，或於起始次乙基-乙烯基酯聚合物之酯基中的支鏈酯基上形成自由基 $C \cdot$ ，例如基團 B: $-(CH_2-CHOCO \cdot HR_1)_m-$ 中之烷基 R_1 的第一個碳上。

然後取代乙烯基單體可於啟始位置與自由基 $C \cdot$ 聚合

而進行自由基聚合程序。

若 R_1 為 CH_2SH 或 CH_2I 基團，取代乙烯基單體的聚合反應係以硫原子或碘原子為起始位置。

依據另一實施例，起始次乙基-乙烯基酯聚合物可於取代乙烯基單體的聚合反應前先在起始位置進行鹵化以活化之，此聚合反應可在催化系統下採用原子轉移製程 (ATRP) 或在自由基起始劑存在下進行典型自由基聚合反應而完成。

ATRP 製程可於含過渡金屬含氮配位基的催化系統下進行，如此可製得與具鹵素原子之取代次乙基基團共軛的共聚物。

為以 ATRP 完成乙烯基酯單體之共軛程序，必需先活化共聚物的起始位置。

活化共聚物可先部份水解聚合物鏈上基團 B 的 OCOR_1 部分，然後將其全部酯化。

此先水解再酯化的步驟可參考 *Garcia F. G. et al. in Eur Polym J. 2002, 38, 759*。

如此一來，如上所述之初步部分水解起始次乙基-乙烯基酯共聚物之基團 B 的酯基便可得次乙基-乙烯基酯共聚物，水解係以鹼金族甲氧基完成，且乙烯基酯轉變成乙烯基醇之轉換效率取決於所採用之鹼金族溶液的體積，改變製程中步驟 a) 的水解速度可以控制最終共聚物上共軛單元 Q 的數量。

水解步驟緊接著以於 α 位置具鹵素之羧酸之鹵素

來完全或部分酯化所得之乙烯基醇基團，最好以 2-氯丙酸氯或不同之二鹵化 α 羧酸，如二氯乙醯氯來完成。

採用原子轉移自由基聚合製程 (ATRP) 以製得本發明之共軛聚合物，*Garcia F. G. et al. in Eur Polym J. 2002, 38, 759* 所敘述的方法適用於內燃機燃料用之起始次乙基-乙烯基酯共聚物的特殊問題，其分子量介於 5,000 至 20,000 之間。

本發明所採用之催化系統包括過渡金屬的鹵化物，最好為鹵化銅，尤以溴化亞銅 (CuBr) 最佳，採用溴化亞銅 (CuBr) 比使用氯化亞銅 (CuCl) 的聚合反應速度更快。

本發明所採用之催化系統亦含有含氮配位基，最好是結構為 $H-[NR-(CH_2)_i-]_j-NH_2(I)$ 的聚合烷基胺，其中 R 為氮原子或含 1-10 個碳原子之碳氮基團自由基，i 與 j 為介於 2 至 10 之正整數，最好為 2 至 5，最佳之聚合胺為五甲基二次乙基三胺 (PMEDTA)。

溴化亞銅 (CuBr) 與 PMEDTA 的組合的結果最佳，確保較佳引動及聚合控制，尤其在精確尺寸分布上。

於含過渡金屬與含氮配位基之催化系統下進行 ATRP (原子轉移自由基聚合製程) 而使活化的共聚合物共軛化，於此步驟中，採用乙烯基酯單體與含 1 至 30 個碳原子的鏈，最好是丙烯酸基，於鹵化之起始位置進行聚合反應，於起始位置之聚合使其可連接於聚酯，尤其是聚丙烯酸酯上，於此步驟，本發明所採用之聚丙烯酸酯的結構及特性係依 Garcia 所建議來改良。

此催化系統最好含有溴化亞銅(CuBr)以加速反應並促進交換，此催化系統最好含有五甲基二次乙基三胺(PMEDTA)以加速起動並確保聚合或較佳控制，尤其在精確尺寸分布上，此反應於芳香族溶劑中進行較佳，最好是甲苯，溫度介於 30°C 至 120°C 之間進行 1-10 小時，最好為 80°C 下 3 個小時，引子/溴化亞銅(CuBr)/配位基的莫耳比例依化學計量而定。

依所需不同，本發明之共軛聚合物亦可在自由基起始劑存在下，以具起始位置的活化共聚物，採用傳統之自由基聚合製程製得，這些變異於工業規模較感興趣，與 ATRP 製程比起來，其中之聚合反應與聚合物長度較難掌控。

另一差異，本發明之共軛聚合物亦可由上述部分水解之共聚物的羥基與結構為： $\text{TOC}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOR})_{\text{P1}}$ 之官能基化的聚丙烯酯直接耦合而得，其中 P1 與 R 如上述定義，而 T 為鹵素原子，最好為氯原子，或羥基，以化學計量之如吡啶的胺類於室溫下進行酯化。

具取代基之乙烯基單體說明

由自由基或鹵素原子所致之於起始位置的聚合可由兩種類型之具取代基之乙烯基單體製得：

較佳單體結構為 M1： $\text{CH}_2=\text{CZCOOR}$ ，其中 Z 為氫原子或甲基基團，R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， C_1-C_{30} ，如可得聚甲基丙烯酸酯與/或聚丙烯酸酯之甲基丙烯酸與/或丙烯酸酯。

M1 之甲基丙烯酸與/或丙烯酸酯單體係選自 R 基團含

有 1-30 個碳，可具有一或多個芳香基團的化合物，最好為含有 2-20 個碳，含有 4-18 個碳、6-15 個碳或 6-12 個碳者更佳，最好 M1 酯單體為聚(2-乙基己基丙烯酸酯)及月桂基聚丙烯酸酯，尤以聚(2-乙基己基丙烯酸酯)最佳。

亦可採用單體結構 M2: $\text{CH}_2=\text{CZOCOR}$ ，其中 Z 為氫原子或甲基基團，R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， C_1-C_{30} ，最好 M2 的 R 基團為含 C_5 至 C_{12} 之具支鏈的烷基，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級碳更佳，OCOR 基團最好為新戊酸酯基、異戊酸酯基、異己酸酯基、2-乙基己酸酯基、異壬酸酯基、異癸酸酯基、異十三酸酯基、新壬酸酯基、新癸酸酯基或異十一酸酯基之一。

因具有極性基團，這些單體製得之共軛聚合物可抑制石蠟晶體的生成，並且於低溫應用時，此共軛亦可促進產生新反應點進而具分散的效用等兩項特性。

選用這些酯類單體乃因其所製得之聚合物的轉化溫度 T_g 超過 -80°C ，最好介於 -80°C 至 -50°C 之間，且其所含之烷基並不太長，介於 1-15 個碳數之間，而可降低最終共聚物的黏度。

本發明之共軛次乙基-乙烯基酯共聚物的結構及特性

所引入之共軛數量取決於共軛步驟前所產生之起始位置數量。

以 $p(Q1$ 基團中之 $p1$ 或 $Q2$ 基團中之 $p2$) 定義之共軛大小及長度取決於活化聚合物的起始位置數量以及於共軛步

驟中所採用之酯類單體的用量，以一般酯類單體而言，位置越多，共軛越小，相反的，位置越多，共軛長度越長。

本發明之共聚物的以 GPC 測得之莫耳分子量大於 10,000 公克/莫耳，最好介於 10,000 至 40,000 公克/莫耳之間，介於 10,500 至 30,000 公克/莫耳之間更好，尤以介於 12,000 至 20,000 公克/莫耳之間最佳。

於本發明中，分子量大於 10,000 公克/莫耳之共軛次乙基-乙烯基酯聚合物包括：

a) 一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團；

b) 至少一結構 B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ ，其中 R_1 為 (C_1-C_{15}) 之直鏈或具支鏈的烷基團；

c) 一結構 C： $-(CH_2-CHOH)_{x1}-$ 之基團；

d) 至少一結構 D： $-(CH_2-CHG)_{x2}-$ 或結構 D'： $-CH_2C(OCOCH_3)Q)_{x2}-$ 其中 G 為基團 G1、G2 或 G3，其中：

G1 結構為 $-OCOCHCH_3Q-$ ；

G2 結構為 $-OCOCH_2Q-$ ；

G3 結構為 $-OCOCH_2SQ-$ ；

其中 Q 為

-結構 Q1： $-(CH_2-CZCOOR)_{p1-xq}-$ 之基團；

-或結構 Q2： $-(CH_2-CZOCOR)_{p2-xq}-$ 之基團；

其中 X 為鹵素原子，最好為 Br 或 I，q 介於 0 至 1 之間，Z 為氫原子或 CH_3 基團，且 R 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和， C_1-C_{30} ，最好為 C_4-C_{15} ， C_6-C_{15} 更好， C_6-C_{12} 最好，尤以 2-乙基己基丙烯酸酯基最佳。

於共聚物中：

n 介於 48 至 643 之間，且最好介於 79 至 515 之間

m 介於 5 至 105 之間，且最好介於 10 至 71 之間

$x(x=x_1+x_2)$ 介於 0.25 至 52 之間，且最好介於 0.5 至 36 之間

x_1 介於 0 至 $0.95x$ 之間，且 x_1 最好為 0

x_2 介於 $0.05x$ 至 x 之間，且 x_2 最好為 x

p_1 介於 1 至 800 之間，且最好介於 1 至 50 之間

p_2 介於 1 至 100 之間，且最好介於 1 至 6 之間

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 29-97%，最好為 54-90%，亦即，聚合物中 A 基團的重量百分比為 7-81%，最好為 20-62%；

於聚合物中，B 基團的莫耳百分比為 1-20%，最好為 3.5-11%，亦即，聚合物中 B 基團的重量百分比為 1-64%，最好為 4-25%；

於聚合物中，C 基團的莫耳百分比為 0-10%，最好為 0%，亦即，聚合物中 C 基團的重量百分比為 0-7%，最好為 0%；

於聚合物中，D 基團的莫耳百分比為 0.6-64%，最好為 2.3-42%，亦即，聚合物中 B 基團的重量百分比為 10-85%，最好為 16-75%；

Q 於 D 中的莫耳百分比為 8.2-99.9%，最好為 35-98.7%，亦即，Q 於 D 中的重量百分比為 30-99.9%，最好為 50-99.3%。

特性

共軛增進共聚物於碳氫化合物中的溶解度，對與本發明之共聚物作用之中段蒸餾液而言，LFT 可濾性係以 SOP IP387 量測，事實上，共軛聚合物的溶解度提升可避免不溶的成分阻塞過濾器(孔洞大小通常為 1.6 微米)並與原始共聚物相較，可降低其濾器阻塞率(FBT)，FBT 的改善與共軛聚合物的用量無關(與 Q 於 D 中的莫耳百分比無關)。

對含低濃度 VA(低於 32%重量百分比)之 EVA 而言，共軛改善其於高濃度溶液中的流變特性，例如芳香族石油蒸餾液中含 70%聚合物，事實上，此濃 EVA 溶液於 40°C 存在觸變現象以及低應力時之高黏度，如高傾倒點，共軛促使此類 EVA 共聚物的濃溶液較起始 EVA 具有牛頓現象以及低黏度，尤其於低應力時(小於等於 10s^{-1})。

當 VA 比例超過 32%重量百分比時，其牛頓現象與含 70%重量百分比共聚物溶液之起始共聚物相同，共軛將不能改善共聚物的流變特性。

於所有實例中，流變特性的改善均互不相干擾，共軛改善聚合物的溶解度使其更易於操控。

其亦使更易於製備更濃之聚合物溶液。

本發明之濃添加物溶液的說明

由本發明之共軛共聚物為起點，可製成濃聚合物溶液，尤其是聚合物於如脂肪族或芳香族碳氫化合物之溶劑中的濃度介於 50 至 80%重量百分比之間，最好介於 60 至 70%重量百分比之間的溶液，儘管濃度頗高，這些溶液的黏

度仍在正常碳氫化合物添加物操控的可接受範圍內。

本發明之含添加劑的蒸餾液、燃料以及加熱用石油的說明

本發明之共聚物做為可濾性添加劑加入蒸餾液、燃料以及加熱用石油中。

蒸餾液至少含有一主要成分為含硫量小於 5,000ppm 之中段蒸餾碳氫化合物，最好含硫量小於 500ppm，小於 50ppm 更佳，以及至少一次要成分為本發明之作為可濾性與流動性雙重功效的添加劑。

這些蒸餾液沸點介於 150 至 450°C 之間，而其結晶起始溫度 T_{cc} 高於或等於 -5°C，最好介於 -5°C 至 +10°C 之間，且包含直接蒸餾液、減壓蒸餾液、加氫蒸餾液、催化裂解與/或氫爆裂解減壓蒸餾所得之蒸餾液、ARDS(環境脫硫殘渣)與/或黏度還原製程所得之蒸餾液、Fischer Tropsch 製程回收物之蒸餾液、植物與/或動物基底之生物材料經 BTL(液態生物能源)轉換所得之蒸餾液，單一或混合使用，以及植物與/或動物基底脂質之酯類，或上述之混合物。

當然，本發明不僅侷限於範例與實施例，可包含依據先前技術所做之許多變動。

製備共軛聚合物之範例

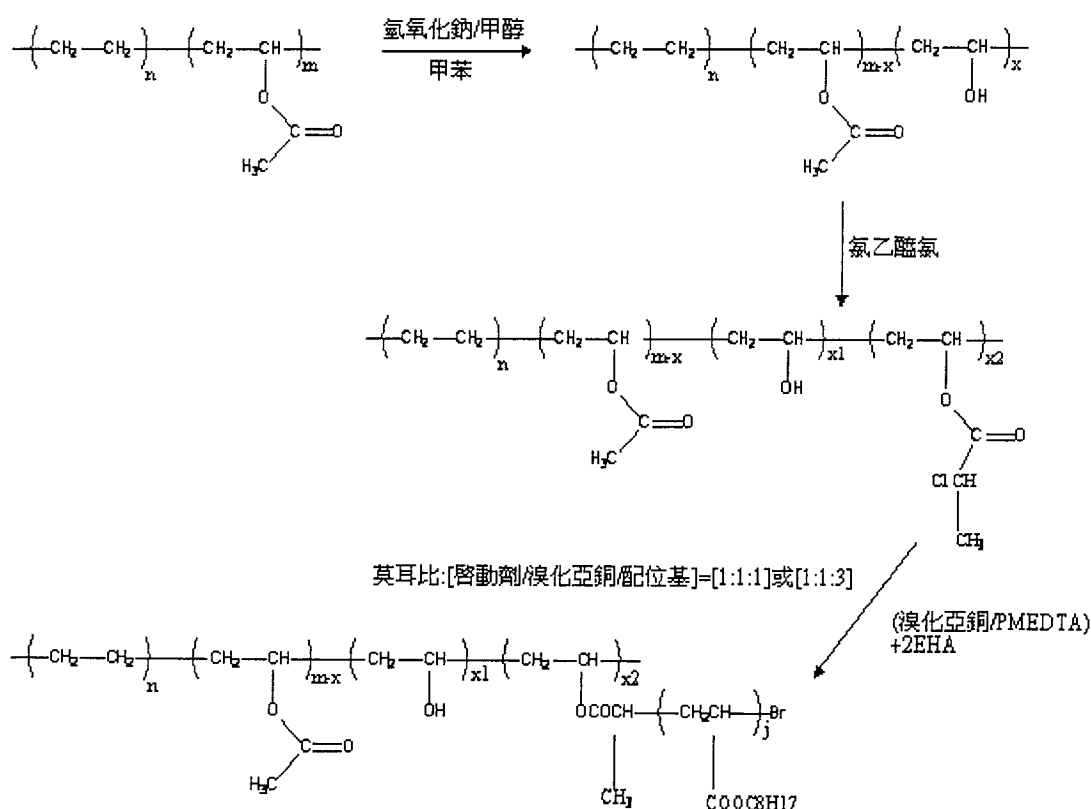
採用兩種起始次乙基-乙烯基乙基酯(EVA)共聚物 P1 以及 P2：

於 P1 中，起始聚合物含有 n 為 130 之 A 基團，以及 m 為 16 且 R_1 為 CH_3 基團之結構為 $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ 之 B 基團。

於 P2 中，起始聚合物含有 n 為 125 之 A 基團，以及 m

前兩步驟參照 *Garcia F. G. et al. in Eur Polym J. 2002, 38, 759* 的前兩步驟，即水解以及酯化羥基位置這兩步驟，然而，於 ATRP 聚合中，其採用氯化亞銅(CuCl)與聯吡啶取代溴化亞銅(CuBr)與 PMDETA 做為催化組合。

如下所示之製程，採用 EVA 完成共軛，並以 NMR 監控共軛反應。



29

如此一來，改變水解的速度便可決定聚丙烯酯共軛的數量。

2) 第二步驟係採用氯乙醯氯將羥基酯化，酯化羥基的效率取決於所加入氯衍生物的用量，因欲控制羥基的濃度，對應每一羥基至少會加入一當量氯乙醯氯，於三乙基胺存在下加入兩當量氯衍生物，便會完全酯化，若沒有三乙基胺或氯衍生物的當量數不足時反應便只部分完成。

3) 修改 Garcia 的方法進行之原子轉移自由基聚合步驟可提高單體轉變的速度並得到小範圍的尺寸分布。

於此步驟，採用溴化亞銅(CuBr)/PMDETA 系統以及步驟 2) 所得之引子使單體的轉變率於五小時時達 84.5%(以氣相層析[VPC]測量)，而聚合物尺寸分布為 1.18(以 CPV 測量)。

比較起來，Garcia 的催化系統(氯化亞銅(CuCl)/聯吡啶)獲得較低的轉變速度(於 22 小時時為 61.5%)，且較大範圍的尺寸分布(1.59)。

上述操作步驟係以 2-乙基己基丙烯酸酯基(2EHA)做為結構是 $M1: CH_2=CZCOOR$ 的具取代基之乙烯基單體，其中 R 為 2-乙基己基，亦可以 R 為丁基，月桂基或十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、二十烷基與二十二烷基(steraryl)的各種混合物來重製具取代基之乙烯基單體 M1。

當採用簡單之自由基時，將起始聚合物在 90°C 下溶於攪拌的芳香族溶劑中(例如煤油蒸餾液)，然後參考起始劑

的崩解溫度並將反應中間體置於惰性氣體中（氮氣或氬氣），以固定速度加入單體與起始劑（過氧化物），過氧化物的用量對應於將聚合之單體通常介於 0.5 至 5% 重量百分比之間。

當採用大分子硫衍生物類轉移試劑進行自由基反應時，VA 基團部份水解後再以含硫醋酸酯化，可得於以 AIBN 啟動之丙烯酸酯聚合反應中所採用之做為鏈轉移試劑的硫改質 EVA。

當採用大分子鹵素衍生物類轉移試劑進行自由基反應時，第一步為於室溫中將 EVA 與氯醋酸在硫酸汞存在下進行酯基轉移而製備次乙基-乙烯基氯乙酯，然後以次乙基-乙烯基氯乙酯與碘化鉀 (KI) 反應而得次乙基-乙烯基碘乙酯。

最後，以 AIBN 啟動而將丙烯酸酯單體聚合。

可參考 Garcia F. G. et al., Polym. Int. 2002, 51, 1340-1347 以及 Teodorescu M. et al., Reactive & Functional Polymers 2004, 61, 387-395。

範例 2：製備產物

所製備之產物的莫耳重量係以 GPC 測量，其以介於 10,000 至 30,000 公克/莫耳的聚苯乙烯為標準品較準。

所製備之產物的特性詳列於表 1。

表 1

編號	起始 聚合物	共軛種類	共軛聚合物				
			莫耳比 A(n)	莫耳比 B(m-x)	莫耳比 C(x1)	莫耳比 D(x2)	莫耳比 D 中之 Q1(p1)
1	P1	無	88.8(130)	11.2(16)	0(0)	0(0)	0(0)
2	P1	2EHA	79.7(130)	8.9(14.2)	0(0)	11.4(1.8)	94.9(22)
3	P1	2EHA	81.4(130)	5.6(8.7)	0(0)	12.9(7.3)	83.4(6)
4	P1	2EHA	84(130)	9.2(14)	0(0)	6.7(2)	88(7.4)
5	P1	2EHA	86.9(130)	8.2(12)	0(0)	4.95(4)	69.4(3)
6	P1	2EHA	80.4(130)	7.6(12)	0(0)	12(4)	87.4(8.4)
7	P1	2EHA	80.5(130)	5.6(8)	2.3(4)	11.6(4)	87.9(8)
8	P1	丙烯酸丁酯	82.8(130)	8.8(13.4)	0(0)	8.45(2.6)	89.1(8)
9	P1	丙烯酸月桂酯	85.2(130)	9(13.4)	0(0)	5.8(2.6)	81.3(4.4)
10	P1	甲基丙烯酸酯 C12-C15	87(130)	9.6(14)	0(0)	3.4(2)	75.2(2.9)
11	P1	甲基丙烯酸酯 C16-C18	86.3(130)	9.2(13.4)	0(0)	4.6(2.6)	75.8(3.1)
12	P1	丙烯酸酯 C18-C22	84.9(130)	10.8(13.4)	0(0)	4.3(2.6)	76.3(3)
13	P1	Copo (2EHA/MA C12-C15)	77.7(130)	8.6(14)	0(0)	13.7(2)	91.5(11)
14	P1	Veova 10	86.6(130)	9.5(13.7)	0(0)	3.9(2.3)	78.6(3.8)
15	P2	無	87.5(124)	12.5(18)	0(0)	0(0)	0(0)
16	P2	2EHA	81.6(124)	9.9(15.3)	0(0)	8.4(2.7)	87.2(7)
17	P2	2EHA	74.4(124)	9.1(15.3)	0(0)	16.5(2.7)	93.9(15)
18	P2	2EHA	77.5(124)	7.5(12.2)	0(0)	15(5.8)	85.7(5.9)
19	P2	2EHA	80.5(124)	7.8(12.2)	0(0)	11.7(5.8)	81.3(3.3)

x=x1+x2

p1 的數值關係於 D 中之 Q1 的聚合範圍。

範例 1 與 15 為所測試之兩種 EVA 的參考範例，即 p1 或 p2。

範例 2 與 3 採用等量之聚丙烯酸酯，但共軛數量不同。

範例 3 的共軛數量為範例 2 的四倍，但因聚丙烯酸酯的含量相同故其共軛長度短四倍。

共軛 2EHA 的範例中(2 至 7)，範例 4 與 5 所含之 2EHA 聚丙烯酸酯較其他範例少(D 欄中之莫耳比)。

範例 8 至 12 以不同烷基鏈與聚丙烯酸酯共軛。

範例 8 為聚(丙烯酸丁酯)的共軛。

範例 9 為聚(丙烯酸月桂酯)的共軛。

範例 10 為{聚(甲基丙烯酸月桂酯)(20-30%)、聚(甲基丙烯酸十三烷基酯)(25-35%)、聚(甲基丙烯酸十四烷基酯)(25-35%)以及聚(甲基丙烯酸十五烷基酯)(15-25%)}之混合物的共軛。

範例 11 為{聚(甲基丙烯酸硬脂酯)(60-75%)、聚(甲基丙烯酸十六烷基酯)(22-35%)以及聚(甲基丙烯酸二十烷基酯)($< 2\%$)}之混合物的共軛。

範例 12 為{聚(丙烯酸硬脂酯)(40-46%)、聚(丙烯酸二十烷基酯)(8-14%)以及聚(丙烯酸二十二烷基酯)(42-48%)}之混合物的共軛。

範例 13 為 2EHA 與 C12-C15 甲基丙烯酸酯混合物的共軛，即{聚(甲基丙烯酸月桂酯)(20-30%)、聚(甲基丙烯酸十三烷基酯)(25-35%)、聚(甲基丙烯酸十四烷基酯)(25-35%)以及聚(甲基丙烯酸十五烷基酯)(15-25%)}。

範例 14 為與新葵酸乙烯酯共軛。

範例 16 至 19 為改良 P2 聚合物。

範例 18 的共軛數量與範例 19 相同，但較長(因為範例 18 中的聚丙烯酸酯較範例 19 多)。

結果

兩種燃料，Gz1 與 Gz2，的 LFT、可濾性(FBT)以及黏度等功效測試結果詳列於表 2。

由於結構的特性，P2 聚合物較 Gz1 有效，而 P1 聚合

物較 Gz2 有效。

表 2

	Gz1	Gz2
石蠟含量(以 LC/GC 測量)		
<C13	4.53	2.05
C13-C17	8.61	4.58
C18-C23	5.47	4.64
>C24	0.66	0.94
石蠟總含量(%重量百分比)	19.27	12.21
LFT(°C)	-4	1
PTE(°C)傾點溫度	-12	-6
PT(°C)混濁點	-4	2
MV15	0.8327	0.8541
含硫量(ppm)	39.8	930
40°C 時之黏度(mm ² /s)	2.725	2.6348
Ketane 計算 D4737	50.1	44.8
芳香族含量 IP391		
單芳香族%	22.7	26.6
二芳香族%	6.2	9.1
聚芳香族%	0.6	1.9
Tcc(°C)結晶起始溫度	-7/-6.2	-1.2
蒸餾 D86(°C)		
起始點	167.6	156.4
T10	203	189.8
T20	224.7	203.5
T50	274.5	271.9
T80	317.1	331.3
T90	337.4	354.3
T95	353.9	371.1
結束點	356	373.4

Gz1 為含硫量低於 50ppm、超過 24 個碳數之石蠟含量低於 0.7%重量百分比且 C18-C23 石蠟含量超過 5%的燃料，其 TCC 低於 -5°C。

Gz2 為含硫量低於 5000ppm 且超過 24 個碳數之石蠟含

量高於 0.7%重量百分比的燃料，其 TCC 高於 -5°C 。

LFT 依 NF EN116 規範基準測量。

聚合物 P1 與 P2 於濃度接近 140ppm(Gz2) 與 210ppm(Gz1)時在 LFT 效用上出現急遽變化，測量改質聚合物於此二濃度的 LFT 性能並與其相對應之起始聚合物比較。

聚合物黏度係將溶液以 30%重量百分比的 Solvarex 10 稀釋，在 40°C 下測量，並採用鈦金屬、錐面幾何擠壓流變 ($20\text{mm}/2^{\circ}$)以及溶劑回收系統。

FBT(濾器阻塞率)係採用 IP 387 方法測量，其等同於添加物於燃料中的“溶解度測量”。

若 FBT 小於 1.41，添加物溶解情況良好。

結果詳列於表 3。

表 3

	蒸餾液	LFT(於 140ppm) ($^{\circ}\text{C}$)	LFT(於 210ppm) ($^{\circ}\text{C}$)	FBT	粘度(於 10s^{-1}) (Pa. s)
1	Gz1	-14	-16	10.05	5.9
2	Gz1	-17	-18	1.05	3.6
3	Gz1	-15	-16	1.05	0.98
4	Gz1	-14	-16	1.11	5
5	Gz1	-15	-16	1.06	2.5
6	Gz1	-17	-18	1.05	2
7	Gz1	-13	-18		
8	Gz1	-8	-13	1.18	3.7
9	Gz1	-12	-15	1.01	0.8
10	Gz1	-13	-14	1.03	
11	Gz1	-3	-3	1.02	12.4
12	Gz1	-3	-3	3.48	15.3
13	Gz1	-17	-16	1.01	
14	Gz1	-8	-12		10

15	Gz1	-14	-17	3.88	1.9
16	Gz1	-15	-17	1.06	2.5
17	Gz1	-13	-17	1.05	
18	Gz1	-8	-8	1.05	5
19	Gz1	-14	-14	1.05	1.9
1	Gz2	-11	-12		
2	Gz2	-13	-12		
3	Gz2	0	-2		
4	Gz2	-10	-10		
5	Gz2	-1	-10		
6	Gz2	-2	-10		
7	Gz2	0	-3		
9	Gz2	-3	-10		
13	Gz2	-9	-10		
14	Gz2	-6	-9		

範例 1 與 15 為所測試之兩種 EVA 的參考範例，即 p1 或 p2。

值得注意的，依其特性，就 LFT 效能而言，Gz2 的波動性遠較 Gz1 大。

範例 2 與 3 含有等量之聚丙烯酸酯，但共軛數量不同。

範例 3 的共軛數量為範例 2 的四倍，但因聚丙烯酸酯的含量相同故其共軛長度短四倍。

就 LFT 效能而言，範例 2 於兩種蒸餾液(Gz1 與 Gz2)皆有效，反之，範例 3 僅於 Gz1 中有效。

事實上，於 P1 上太高程度的共軛(B 的莫耳百分比大於 7.5%)會大大改變起始聚合物原本的結構，於 Gz2 上其功效的減弱相當明顯。

兩者皆具高溶解度($FBT < 1.41$)。

因含許多共軛之故，範例 3 具有較起始聚合物 P1 更易

流動的優點。

於共軛 2EHA 的範例中(2 至 7)，範例 4 與 5 含有較其他範例少的聚丙烯酸酯(D 欄中之莫耳比)，但仍可見，即使聚丙烯酸酯含量較低，於 LFT、溶解度($FBT < 1.41$)以及黏度上皆有改善。

若具有 C 基團-可以範例 7 與範例 6 來比較，因其含等量之聚丙烯酸酯與共軛數量-可發現 C 的存在會 Gz1 中 LFT 的效用(於範例 6 中由 140ppm 起有效，反之，範例 7 於 210ppm 以下皆無效用)，且更重要的，亦使 Gz2 的功效減弱。

範例 8 至 12 以不同烷基鏈與聚丙烯酸酯共軛。

可與具聚(2-乙基己基丙烯酸酯)的共軛之範例 2 相比較。

可見範例 8 的 LFT 效用於 Gz1 中減弱且範例 11 與 12 於 Gz1 中亦不全然有效，這些範例-其中共軛丙烯酸酯的烷基鏈含有超過 15 個碳原子-無法具有“播種者”的功能且其能溶解石蠟而較適於做為混濁點添加劑。

如此，於 LFT 上較有效率者為採用聚(烷基甲基丙烯酸酯)與介於 C6 至 C15 的烷基鏈共軛的範例，然而，除範例 12 之外，其溶解度均不錯($FBT < 1.41$)，具 2-乙基己基聚丙烯酸酯與月桂基聚丙烯酸酯共軛的共軛聚合物黏度最低，範例 11 與 12 含有較多烷基聚甲基丙烯酸酯結晶而較黏稠，共軛 C16-C22 聚甲基丙烯酸酯無法降低起始共聚物的黏度。

範例 13 於 Gz1 以及 Gz2 皆具高效率 LFT，溶解度亦良好 (FBT < 1.41)。

範例 14 為與新葵酸乙烯酯共軛：其 LFT 效率於 Gz1 中減弱但於 Gz2 中仍良好，換言之，其較 P1 更黏稠。

於範例 16 至 19 中，僅範例 18 於 Gz1 中的 LFT 不佳：若相較於範例 19，其具有等量但較長的共軛 (因範例 18 含有較範例 19 多的聚丙烯酸酯)，因此，共軛大小不可超過 (即聚丙烯酸酯的最大量) 共軛數量所需的量。

所有範例溶解度均不錯 (FBT < 1.41)，但關於 P2 者於黏度方面便無改善。

僅應力小於 10s^{-1} 時黏度才會有所改善，例如，範例 19 為 Newtonian，而 P2 為觸變性；NBp1 聚合物便會具較少觸變性質。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以定義本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明揭露藉由共軛化改善其於液態碳氫化合物之溶解度的次乙基及乙烯基酯類基底聚合物之應用與合成，以及其做為雙重添加劑以改善液態碳氫化合物在低溫時之可濾性與流動性，尤其是蒸餾石油及原油所得之中段蒸餾液。

六、英文發明摘要：

This invention concerns the synthesis and use of novel polymers based on ethylene and vinyl esters, modified by conjugation to improve their solubility in liquid hydrocarbons, as double-purpose additives to improve the filterability and flow of liquid hydrocarbons at low temperatures, in particular for middle distillates derived from the distillation of petroleum and crude oil.

十、申請專利範圍：

1. 一種共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其莫耳重量超過 10,000 公克/莫耳，包括：

a) 一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，其中 n 為介於 45 至 650 之間之正整數；

b) 至少一結構 B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ ，其中 m 為介於 5 至 110 之間之正整數， R_1 為 (C_1-C_{15}) 之直鏈或具支鏈的烷基團；

c) 一結構 C： $-(CH_2-CHOH)_{x1}-$ 之基團，其中 $x1$ 介於 0 至 $0.95x$ 之間；

d) 至少一結構 D： $-(CH_2-CHG)_{x2}-$ 或 D'： $-CH_2C(OCOCH_3)Q)_{x2}-$ ，其中 $x2$ 不是 0 且介於 $0.05x$ 至 x 之間，最好是 $x2$ 等於 x ，而 G 為結構 G1、G2 或 G3，其中

G1 為結構 $-OCOCHCH_3Q-$

G2 為結構 $-OCOC_2Q-$

G3 為結構 $-OCOC_2SQ-$

其中 Q 為：

— 結構 Q1： $-(CH_2-CZCOOR)_{p1}-X_q$ ，其中 $p1$ 介於 1 至 800 之間；

— 或結構 Q2： $-(CH_2-CZOCOR)_{p2}-X_q$ ，其中 $p2$ 介於 1 至 100 之間；

其中 X 為鹵素原子，最好為 Br 或 I， q 介於 0 至 1 之間， Z 為氫原子或 CH_3 基團， R_{p1} 與 R_{p2} 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和， C_1-C_{30} ，最好為 C_4-C_{15} ， C_6-C_{15} 更好，

C_6-C_{12} 最佳，尤以 2-乙基己基丙烯酸酯基最佳；

於共聚物中

$x = x_1 + x_2$ ，且 x 介於 0.25 至 55 之間；

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 29-97%；

於聚合物中，B 基團的莫耳百分比為 1-20%；

於聚合物中，C 基團的莫耳百分比為 0-10%；

於聚合物中，D 或 D' 基團的莫耳百分比為 0.6-64%，
而於 D 或 D' 中之 Q 基團的莫耳百分比為 8.2-99.9%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛改質之次乙基-
乙烯基共聚物，其莫耳重量介於 10,500 至 30,000 公克/
莫耳之間，包括：

a) 一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，其中 n
為介於 45 至 650 之間之正整數，最好為 75 至 520；

b) 至少一結構 B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ ，其中 m 為介於 5
至 110 之間之正整數，最好為 10 至 75， R_1 為 (C_1-C_{15}) 之直
鏈或具支鏈的烷基團；

c) 一結構 C： $-(CH_2-CHOH)_{x_1}-$ 之基團，其中 x_1 介於 0
至 $0.95x$ 之間，最好為 0；

d) 至少一結構 D： $-(CH_2-CHG)_{x_2}-$ ，其中 x_2 不是 0 且介
於 $0.05x$ 至 x 之間，最好是 x_2 等於 x ，而 G 為結構 G1：
 $-OCOCHCH_3Q-$ ，其中 Q 為：

— 結構 Q1： $-(CH_2-CZC00R_{q1})_{p1}-X_q$ ，其中 $p1$ 介於 1 至
800 之間，最好介於 1 至 50 之間；

— 或結構 Q2： $-(CH_2-CZOCOR_{q2})_{p2}-X_q$ ，其中 $p2$ 介於 1

至 100 之間，最好介於 1 至 10 之間；

其中 X 為鹵素原子，最好為 Br，q 介於 0 至 1 之間，Z 為氫原子或 CH₃ 基團，且 R_{p1} 與 R_{p2} 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和，C₁-C₃₀，最好為 C₄-C₁₅，C₆-C₁₅ 更好，C₆-C₁₂ 最佳，尤以 2-乙基己基丙烯酸酯基最佳；

一 共聚物中：

$x = x_1 + x_2$ ，且 x 介於 0.25 至 55 之間，最好為介於 0.5 至 40 之間；

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 29-97%，最好為 54-90%；

於聚合物中，B 基團的莫耳百分比為 1-20%，最好為 3.5-11%；

於聚合物中，C 基團的莫耳百分比為 0-10%，最好為 0%；

於聚合物中，D 基團的莫耳百分比為 0.6-64%，最好為 2.3-42%，而於 D 中之 Q 基團的莫耳百分比為 8.2-99.9%，最好為 35-98.7%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中 Q 基團為結構 Q1：
 $-(CH_2-CZC(OR_{q1}))_{p1}-X_q$ ，其中 q 為 0，而 p1 介於 1 至 50 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中 R_{p1} 為直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和，C₆-C₁₅，最好為 C₆-C₁₂，尤以 2-乙基己基丙烯酸酯基最佳。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中 Q 基團為結構 Q2：
 $-(CH_2-CZOCOR_{q2})_{p2}-X_q$ ，其中 q 為 0，而 p2 介於 1 至 10 之間，Z 為氫原子，且 R_{p2} 為具支鏈之烷基， C_5-C_{25} ，最好為 C_5-C_{15} ，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級碳更佳。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中 $OCOR_{q2}$ 基團為新戊酸酯基、異戊酸酯基、異己酸酯基、2-乙基己酸酯基、異壬酸酯基、異癸酸酯基、異十三酸酯基、新壬酸酯基、新癸酸酯基或異十一酸酯基之一。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中 $OCOR_{q2}$ 自由基團來自植物-或動物-類脂肪酸，其中 R_{q2} 基團含有烷基鏈，直鏈或具支鏈之烷基，可為飽和或不飽和， C_8-C_{25} ，最好為 $C_{12}-C_{15}$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中結構 B 基團為：

a) 結構 B' : $-(CH_2-CHOCOR'_{1})_{m'}-x-$ ，其中 R'_{1} 為 CH_3 ，而 m' 介於 10 至 75 之間；

b) 或結構 B' ' : $-(CH_2-CHOCOR' ' _{1})_{m' ' }-x-$ ，其中 $R' ' _{1}$ 為 C_2H_5 ，而 $m' '$ 介於 10 至 75 之間；

c) 或結構 B' ' ' : $-(CH_2-CHOCOR' ' ' _{1})_{m' ' ' }-x-$ ，其中 $R' ' ' _{1}$ 為具支鏈之烷基， C_5-C_{15} ，其中支鏈可位於烷基的任一位置，最好在烷基鏈的 2 或 3 號位置，可形成三級

碳更佳，而 m' 介於 10 至 75 之間；或上述的混合物，最好為結構 B' 與 B'，或結構 B' 與 B'，或結構 B' 與 B'。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物，其中

$n=79$ 至 515；

B 基團結構為結構 B'： $-(CH_2-CHOCOR'_{1})_{m'}-x-$ ，其中 R'_{1} 為 CH_3 ，而 m' 介於 10 至 71 之間； x 介於 0.5 至 36 之間，且 $x1=0$ ；

結構 Q 為結構 Q1： $-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-X_q$ ，其中 q 為 0， $p1$ 介於 1 至 50 之間，R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， C_1-C_{30} ，最好為 C_4-C_{15} ；

於聚合物中，A 基團的莫耳百分比為 54-90%，

於聚合物中，B 基團的莫耳百分比為 3.5-11%，

於聚合物中，C 基團的莫耳百分比為 0%，

於聚合物中，D 基團的莫耳百分比為 2.3-42%，而於 D 中之 Q 基團的莫耳百分比為 35-98.7%。

10. 製備如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程，包括下述步驟：

i) 供應起始之次乙基-乙烯基酯聚合物，含有：

a) 一結構 A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ 之次乙基組成基團，

b) 至少一結構 B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ ，其中 R_1 至少為 C_1-C_{15} 之直鏈或具支鏈的烷基團； CH_2SH 或 CH_2I 基團之一；

n 與 m 的範圍為使起始聚合物的平均分子量介於 3,000

至 20,000 公克/莫耳之間；接著

ii) 加入自由基起始劑並於可聚合單體的起始位置進行催化自由基聚合反應，可聚合單體為結構 M1: $\text{CH}_2=\text{CZCOOR}$ 或結構 M2: $\text{CH}_2=\text{CZOCOR}$ ，單體 M1 或 M2 中之 Z 為氫原子或 CH_3 基團，R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ，單體 M1 的聚合使於起始位置的 Q1 基團中之 p1 介於 1 至 800，或單體 M2 的聚合使於起始位置的 Q2 基團中之 p2 介於 1 至 100。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之製備共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程，包括下述步驟：

j) 供應起始之次乙基-乙烯基酯聚合物，含有：

a) 一結構 A: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ 之次乙基組成基團，

b) 至少一結構 B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_m-$ ，其中 R_1 至少為 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 之直鏈或具支鏈的烷基團之一；

n 與 m 的範圍為使起始聚合物的平均分子量介於 3,000 至 20,000 公克/莫耳之間；接著

jj) 部分水解基團 B 中之烷基酯使於可水解部位的水解效率小於或等於 50%，最好小於該部位的 20%；接著

jjj) 至少部份酯化結構 $\text{XOC-CH}_2\text{-}_j\text{X}_j\text{-CH}_3$ 中含鹵素羧酸之具鹵素的位置，其中 j 為 1 或 2，X 為鹵素原子，最好是 Cl，此酯化效率大於 50%，最好是 100%；接著

jjjj) 單體結構 M1: $\text{CH}_2=\text{CZCOOR}$ 或結構 M2: $\text{CH}_2=\text{CZOCOR}$ 於起始位置的聚合引入鹵素原子，其中 Z 為氫原子或 CH_3 基團，R 可為飽和或不飽和，直鏈或具支鏈之烷基， $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ，

單體 M1 的聚合使於起始位置的 Q1 基團中之 p1 介於 1 至 50，或單體 M2 的聚合使於起始位置的 Q2 基團中之 p2 介於 1 至 6。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之製備共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程，其中步驟 jjjj) 係於含有過渡金屬，最好為如 CuBr 之鹵化銅與含氮配位基的催化系統下進行原子轉移自由基聚合(ATRP)反應而完成。

13. 如申請專利範圍第 11 項所述之製備共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程，其中步驟 jjjj) 係於自由基起始劑存在下進行自由基轉移反應而完成。

14. 如申請專利範圍第 11 項所述之製備共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程，其中步驟 jj) 後緊接著將結構如 $\text{TOC}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOR})_{p1}-$ 之具官能基聚丙烯酸酯共軛的步驟 kk)，其中 p1 和 R 與上述所定義者相同，T 為鹵素原子，尤其是 Cl 或 OH 基團，於步驟 jj) 中將共聚物部分水解所產生之醇基。

15. 如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項所述之製備共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程，其中由單體 M1 或 M2 於該起始位置聚合所得之共聚物 Q1 或 Q2 基團的重量之共軛效率為 10 至 80%，最好為 15 至 70。

16. 如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項所述之製備共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的製程係用以製備申請專利範圍第 1 至 9 項所述之共聚物。

17. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之共軛改

質之次乙基-乙烯基共聚物的濃溶液，其於碳氫蒸餾液中的濃度最好超過 50%重量百分比，介於 60 至 80%重量百分比之間更佳。

18. 一種採用如申請專利範圍第 17 項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的濃溶液做為中段蒸餾碳氫化合物用之改善可濾性與流動性的添加劑。

19. 一種採用如申請專利範圍第 18 項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的濃溶液，於碳氫化合物中所含的超過 18 個碳原子的石蠟含量大於 4%重量百分比。

20. 一種採用如申請專利範圍第 17 項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物的濃溶液做為內燃機燃油或家用加熱系統用油的基底。

21. 一種雙效添加劑，用以改善含如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之共軛改質之次乙基-乙烯基共聚物之液態碳氫化合物的低溫可濾性及流動性。

22. 一種中段蒸餾液至少含有一主要成分為低硫中段蒸餾碳氫化合物，其中硫含量低於 5,000ppm，最好為低於 500ppm，低於 50ppm 更佳，以及至少一種少量成分為如申請專利範圍第 21 項所述之改善可濾性及流動性的雙效添加劑。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之蒸餾液，其主要成分最好為沸點是 150-450°C 的蒸餾液，其結晶起始溫度 T_{cc} 高於或等於 -5°C，最好介於 -5°C 至 +10°C 之間，且包含直接蒸餾液、減壓蒸餾液、加氫蒸餾液、催化裂解與/或氫爆裂

解減壓蒸餾所得之蒸餾液、ARDS(環境脫硫殘渣)與/或黏度還原製程所得之蒸餾液、Fischer Tropsch 製程回收物之蒸餾液、植物與/或動物基底之生物材料經 BTL(液態生物能源)轉換所得之蒸餾液，單一或混合使用，以及植物與/或動物基底脂質之酯類，或上述之混合物。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述之蒸餾液，其所含超過 18 個碳原子的正石蠟濃度最好大於 4%重量百分比。

25. 如申請專利範圍第 23 或 24 項所述之蒸餾液，其所含超過 24 個碳原子的正石蠟含量最好大於或等於 0.7%重量百分比。

26. 如申請專利範圍第 23 至 25 項中任一項所述之蒸餾液，其所含介於 C24 至 C40 個碳原子的正石蠟含量最好介於 0.7 至 2%重量百分比之間。

27. 一種含有 0-500ppm 的硫以及至少一種如申請專利範圍第 22 至 26 項中任一項所述之蒸餾液的燃料。

28. 一種含有如申請專利範圍第 22 至 26 項中任一項所述之蒸餾液的燃料，其次要成分至少含有一種 10-5,000ppm 的如上述之具可濾性與流動性的雙效添加劑，可與其它如去污劑、分散劑、抗乳化劑、去泡劑、抗菌劑、除臭劑、十六烷改良劑(ketane improvers)、防腐蝕劑之添加劑，以及改變摩擦、潤滑、氧化、濁點、傾點、沉澱與導電性之改質劑混合使用。

29. 一種加熱用燃料含有 0-5,000ppm 的硫以及至少一種如申請專利範圍第 22 至 26 項中任一項所述之蒸餾液。

30. 一種家用重油含有至少一種如申請專利範圍第 22 至 26 項中任一項所述之蒸餾液。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。