

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/08

C10L 1/16

C10M143/02 //C10N 30: 08

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93107716.8

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1065885C

[22] 申请日 1993.6.29 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 93107716.8

[30] 优先权

[32] 1992.6.30 [33] GB [31] 9213909.6

[73] 专利权人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 R·J·布罗德 B·W·戴维斯

T·伊布拉海姆

审查员 郭 俭

[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

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 油品组合物添加剂浓缩剂及其应用

[57] 摘要

由两种或多种再酯化的乙烯—不饱和酯共聚物,例如乙烯—醋酸乙烯酯共聚物 构成的组合物改进了燃料油的低温性质。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种油品组合物, 含按组合物总重量为基, 总共为 0.0005% 到 1% (重量) 的至少两种不同油溶性再酯化乙烯—乙烯基酯共聚物, 其中每种共聚物已用下列步骤再酯化了:

a) 至少部分水解以除去酸基, 和

b) 用同一种酸处理以恢复至少部分酯基。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其中每一种再酯化的共聚物含由乙烯衍生的单元和式 I 单元



其中 R 代表 H 或 CH_3 和 R^1 代表烷基。

3. 按照权利要求 2 的组合物, 其中 R 代表 H 。

4. 按照权利要求 1 到 3 中任一项的组合物, 其中在两个聚合物中的酯单元或式 I 单元是相同的。

5. 按照权利要求 1 的组合物, 其中每种聚合物的酯单元或式 I 单元的摩尔分数为 0.3—35%。

6. 按照权利要求 1 的组合物, 所述组合物包括聚合物组分 (i), 它有 7.5—35% (摩尔) 酯单元或式 I 单元且数均分子量至多为 14000。

7. 按照权利要求 6 的组合物, 它包括两个聚合物组分 (i)。

8. 按照权利要求 1 的组合物, 其中两个聚合物是再酯化乙烯—乙酸乙烯酯共聚物。

9. 一种含有权利要求 1 的组合物的燃料油或润滑油组合物。
10. 一种含在油品或与油品混溶性的溶剂中的权利要求 1 的组合物的添加剂浓缩剂。
11. 权利要求 1 的组合物在改进油品低温性能中的应用。

00.09.14

说明书

油品组合物添加剂浓缩剂及其应用

本发明涉及油品组合物,主要是燃油组合物,特别是对低温下成蜡敏感的燃料油组合物和用于这些燃料油组合物的添加剂组合物。

取暖用油及其他石油馏份燃料,比如柴油,含有烷烃,低温下烷烃趋向于以大的蜡结晶的形式沉淀出来,以致于形成使燃料失去其流动能力的胶冻结构。燃料仍能流动的最低温度叫作其倾点。

随着燃料温度的降低并接近其倾点,通过管线及泵输送燃料就发生了困难。蜡结晶在其倾点温度之上就倾向于堵塞燃料管线,滤网和过滤器,实践中常常遇到这些问题。已建议使用各种添加剂来降低燃油的倾点,其中许多已在工业上应用。类似地,还提出用其他添加剂来减小已形成的蜡结晶的大小和改变其形状,工业上也已应用。期望结晶颗粒较小,因其不大可能堵塞过滤器。某些添加剂能抑制蜡结晶成片状而使其成为针状,所产生的针状结晶比片状结晶更易通过过滤器。添加剂还可有将生成的结晶以悬浮状态保持在燃油中的作用,沉淀减少的结果也有助于防止堵塞。

有效的蜡结晶改进作用(可用冷滤点和其他适用性试验以及模

拟和实用试验来测量)可用乙烯-醋酸或丙酸乙烯酯共聚物(E-VAC 或 EVPC)为基础的流动性改进剂来实现。

EP-A-45342 记述了一种低温流动性改进剂,该剂是用 2-乙基己酸、丙烯酸和邻苯二甲酸酯化改进的 EVAC(乙烯-醋酸乙烯酯)。

M. Ratsch & M. Gebauer 在 "Wissenschaft und Technik" 42(6), 238(1989)中记述了低温流动性改进剂,其中包括特别是用正-己酸酯化的 EVAC。

U. S. P. 3,961,916 记述了中间馏份油流动性改进剂,它由一种蜡生长制止剂及一种成核剂构成,前者最好是一种较低分子量的乙烯-乙烯酯共聚物而且酯含量较高,后者最好是分子量较高酯含量较低的共聚物,二者的酯最好是(但不必须是)醋酸乙烯酯。

DE-AS-2407158 记述了中间馏份油流动性改进剂,它由低分子量的乙烯-乙烯酯和乙烯-丙烯酸酯共聚物的混合物构成,二者的酯组份含量至少都是 40%(摩尔)。

已观察到在许多油中按给定的总浓度将两种不同的乙烯-乙烯酯共聚物掺合使用比使用同样浓度的单一的一种共聚物更能降低冷滤点,即使这两种共聚物是由乙烯和同一种乙烯酯例如醋酸乙烯酯构成,而且即使两种共聚物的数均分子量及酯含量是类似的。这一作用看来与上述美国专利 3961916 中所看到的作用不同,在该专利中,其改进效果来自不同分子量与不同酯含量的共聚物的复合。

本发明提供一种油品添加剂特别是燃料油添加剂来有效地改进油品的低温流动性,本发明是基于如下现象:将第一种乙烯—乙烯酯共聚物水解并用同一酸再酯化,将第二种乙烯—乙烯酯共聚物也以同样步骤如法炮制,那么在相同浓度时,两种再酯化的共聚物的调和物是比两种初始共聚物的调和物更有效的低温流动性改进剂。这在无论两种初始共聚物的分子量相似还是非常不同的情况下都适用,而且令人惊奇的是,即使当每个再酯化的共聚物的效果比其初始物差时,两组份的组合仍能改进其低温流动性。

在本说明书中,术语“再酯化的共聚物”指的是一种乙烯—乙烯酯共聚物,它至少被部分地水解以除去酸基,然后再用同样的酸处理以至少部分地重建其酯基。

因此,本发明提供了一种组合物,它至少含有两个不同的油溶性再酯化的乙烯—乙烯酯共聚物。

本发明还提供了一种组合物,它由一种油和至少两个不同的再酯化的乙烯—乙烯酯共聚物组成。

本发明进一步提出使用一种至少含有两个不同的油溶性再酯化的乙烯—乙烯酯共聚物的组合物来改进油的低温性质。

本发明又进一步提供了一种添加剂的浓缩物,该浓缩物由本发明的组合物与油或与和油相混溶的溶剂混和而成。

每个共聚物除了含有从乙烯衍生的单元外最好还含有如下式的单元



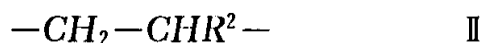
其中 R 代表 H 或 CH , 最好是 H , R^1 代表烃基。

在本说明书中, 术语“烃基”指的是具有直接与分子其他部份相连的碳原子并具有烃或主要是烃特性的基团。此处可提及几种烃基, 其中包括: 脂肪族(例如烷基或烯基)、脂环族(例如环烷基或环烯基)、芳香族、脂肪基或脂环基取代的芳香族、和芳香基取代的脂肪族及脂环族基团。脂肪基最好是饱和的。这些基团可含有非烃取代基, 如果它们的存在并不改变具有压倒优势的该基团的烃特性的话。这些非烃取代基包括例如酮基、卤素、羟基、硝基、氰基、烷氧基和酰基。若烃基有取代基, 单(一)取代是优选的。这些取代烃基的例子包括: 2-羟乙基、3-羟丙基、4-羟丁基、2-酮丙基、乙氧乙基和丙氧丙基。这些基团也可在本来由碳原子构成的链或环上含有非碳原子。合适的杂原子包括, 比如氮、硫、和最好是氧。有益的是, 该烃基最多含有 30 个, 较好的是最多 15 个, 更好是最多 10 个, 最好是最多 8 个碳原子。

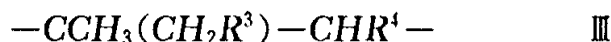
最好 R 代表 H , R^1 是烯基或如上所述最好是烷基, 而且最好是线性烷基。若烷基或烯基是分支的, 例如 2-乙基己基, 其 α -碳原子最好是亚甲基的一部份。烷基或烯基含至多 30 个碳原子, 较好的是 1(在烯基中是 2)到 14 个碳原子, 最好是 1 到 7 个碳原子。此处可提及的烷基或烯基的例子是: 丙基、正-丁基、异-丁基, 以及下列集团的异构体, 最好是线性异构体, 如戊基、己基、庚基、辛基、壬基、

癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基,以及与其相应的烯基,最好是烷—欧米格—烯基。然而, R^1 最好代表甲基,即该共聚物为乙烯—醋酸乙烯酯共聚物。此处可提及的环烷基、烷基芳基和芳基的例子是环己基、苄基和苯基。

共聚物也可含有不同于上述式子的单元,例如下式所代表的单元:



其中 R^2 代表 $-\text{OH}$,或下式:



其中 R^3 及 R^4 每一个各自代表氢或至多 4 个碳原子的烷基,单元 III 最好是由异丁烯、2-甲基丁烯-2 或 2-甲基戊烯-2 衍生的。

两个再酯化的共聚物中的酯单元可以相同或不同。若它们相同,例如在较好的实施例中二者都是醋酸酯单元,那么二种共聚物一定在其他方面不一样,例如不同的分子量,分子量分布,酯单元在聚合物中的比例,或在链中是否存在其他单元等等。

再酯化聚合物中的含酯单元,特别是式 I 的单元最好是占每一再酯化聚合物的 0.3~35%(摩尔)。正如上面指出的,本发明可用于相近分子量和酯单元比例的聚合物的组合,也适用于这些特性不同的聚合物的组合。该组合物可由一个(i)型聚合物与一个(ii)型聚合物掺合而成,其中(i)型聚合物含 7.5~35%(摩尔),较好是 10~

25% (摩尔)更好是 11~16% (摩尔)的酯官能团,(ii)型聚合物含有最高 10%(摩尔),较好的是含 0.3~7.5%(摩尔),更好是含 3.5~7.0%(摩尔)的酯官能团是有利的。此外,该组合物也可含两个(i)型聚合物或两个(ii)型聚合物。使用含有起始聚合物或其他低温流动性改进剂的组合物也包括在本发明的范围内,这可在以下记述中看到。

聚合物(i)的数均分子量最高为 14,000(以凝胶渗透色谱法测定)为好,更好的是不高于 10,000,最好是在 1,400~7,000 的范围内,优选的是 2,000~5,000,最优选的是约 4,000。聚合物(ii)的数均分子量最好不高于 20,000,优选的是不高于 15,000,更优选的是 1,200~10,000,最优选的是 3,000~10,000。若该组合物由聚合物(i)和(ii)组成,则聚合物(ii)的数均分子量最好比聚合物(i)高至少 500,优选的是至少高出 1000。

所指的油可以是原油,即直接从钻井得到的未炼的油。

油也可以是一种润滑油,包括动物油、植物油和矿物油,例如从石脑油或馏子油到 SAE30,40,50 级的润滑油的石油馏份油,蓖麻油,鱼油或氧化的矿物油。根据其用途,这类油也可含有各种添加剂,例如粘度指数改进剂如乙烯-丙烯共聚物,丁二酸基分散剂,含金属的清淨剂和二烷基二硫代磷酸锌抗磨添加剂。本发明的组合物可用于润滑油中作为流动性改进剂,降凝剂或脱蜡助剂。

该油可以是燃料油,特别是中间馏份燃料油。该中间馏份燃料油

一般沸点范围是 $110^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$, 例如 $150^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 。燃料油可包括常压或减压馏份, 或裂化瓦斯油, 或由直馏与热裂化和/或催化裂化馏份油以任何比例调和的油。最常见的石油馏份燃料是煤油、喷气燃料、柴油、取暖用油及重质燃料油。取暖用油可以是一种常压直馏馏份, 也可以含少量, 例如至多 35(重)% 的真空瓦斯油或裂化瓦斯油或两者皆有。上述低温流动性问题常在柴油和取暖用油中遇到。本发明也可用于植物基燃油。比如菜子油。

添加剂组合物在环境温度下至少应以 1000ppm 的重量溶于油中。然而, 至少某些添加剂可在油的浊点附近从溶液中析出并起到改进生成的蜡结晶的作用。

按照本发明, 组合物中聚合物的线性度最好是 1~15, 其线性度可用氢谱核磁共振测量, 并以每 100 个亚甲基单元中的甲基数来表示。

共聚物, 特别是乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的前体, 可用任何已知工艺, 例如游离基引发的溶液聚合或通常在压热釜或管式反应器中进行的高压聚合工艺来制备。

按照本发明, 共聚物也可通过皂化和再酯化共聚物前体制备。

最好所有的, 或基本上所有的已存在的酯官能团被水解并完全被所希望的酯取代基所取代。虽然不想拘泥于任何理论, 但据信在水解过程中含有羧基的长支链被除去, 最终乙烯酯聚合物的线性度高于其前体物。

若组合物由聚合物(i)及聚合物(ii)构成,他们的重量比以 15 : 1~1 : 10 为好,更好为 10 : 1~1 : 3,最好是 7 : 1~1 : 1。

添加剂组合物和油组合物可含其他的添加剂来改进低温和/或其他性质,其中许多已用于工艺中或已有文献报导。

例如,该组合物也可含有另外的乙烯—乙烯酯共聚物。正如以上所提到的,根据美国专利 U. S. P. 3961916,流支性改进剂组合物可包含有蜡生长制止剂及成核剂。不想局限于任何理论,但本申请人相信若本发明的再酯化的两种共聚物都含有高于 7.5%(摩尔)的酯单元的话,它们主要起制止剂的作用,而且加入成核剂是有利的,该成核剂是例如乙烯—乙烯酯,特别是乙烯—醋酸乙烯酯,其数均分子量在 1200~20000 范围内,乙烯酯含量 0.3~12%(摩尔),低的酯含量较为有利,最好比再酯化共聚物组合物中的任何一种酯的含量至少低 2%,更好是低 3%(摩尔)。

然而,如果本发明的共聚物二者皆含有少于约 10%(摩尔)酯单元的话,那么它们主要起成核剂的作用,并且制止剂的存在是有益的,此制止剂可为乙烯/不饱和酯的共聚物,其分子量较低而酯含量较高。

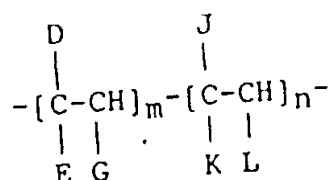
当本发明的组合物含有再酯化的(i)及(ii)型两种共聚物时,按照本发明当然要使用附加的制止剂和/或成核剂。

添加剂组合物也可包括一种梳状聚合物,该聚合物在“梳状聚合物,其结构与性质”,N. A. Plate and V. P. Shibaev, 大分子聚合

物科学综述杂志, 8, P117~253(1974)中有所讨论。

该梳状聚合物是一个含有至少 6, 最好至少 10 个原子侧链的均聚物, 或是一种共聚物, 该共聚物至少 25% (摩尔), 更好是至少 40% (摩尔), 最好至少 50% (摩尔) 的单元含有上述的侧链。

此处可提及的优选的梳状聚合物的例子有如下通式:



其中 $D=R^{11}, \text{COOR}^{11}, \text{OCOR}^{11}, R^{12}\text{COOR}^{11}$ 或 OR^{11} ,

$E=H, \text{CH}_3, D$ 或 R^{12} ,

$G=H$ 或 D

$J=H, R^{12}, R^{12}\text{COOR}^{11}$, 或一种芳基或杂环基,

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

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

$R^{11} \geq C_{10}$ 烷基,

$R^{12} \geq C_1$ 烷基,

m, n 代表摩尔比, m 为 1.0~0.4, n 为 0~6. R^{11} 最好代表具有 10~30 个碳原子的烷基, R^{12} 最好代表具有 1~30 个碳原子的烃

基。

根据希望或要求,梳状聚合物可含有从其他单体衍生的单元,本发明的范围可包括两个或多个不同的梳状聚合物。

这些梳状聚合物可以是马来酸酐或富马酸与另一乙烯属不饱和单体(例如一种阿尔法 α -烯烃)或一种不饱和酯(例如醋酸乙烯酯)的共聚物。尽管2:1~1:2的摩尔比是合适的,但最好用等克分子量的共聚单体。可与比如马来酸酐共聚的烯烃的例子包括1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯及1-十八碳烯。

共聚物可用任何合适的技术酯化,而且马来酸酐或富马酸最好(但不必须)至少50%被酯化。可用的醇的例子包括正-癸醇-1、正-十二碳醇-1、正-十四碳醇-1、正-十六碳醇-1及正-十八碳醇-1。每个醇链上最多可有一个甲基侧链,例如1-甲基十七碳醇-1,2-甲基十三碳醇-1。醇也可可是正构及单甲基支链醇的混合物。最好是用纯的醇而不是市售混合醇;但若用混和醇,则 R^{12} 系烷基的平均碳数;若用在1或2位含有支链的醇,则 R^{12} 系醇的直链骨架部份。

这些梳状聚合物尤其可以是富马酸酯或衣康酸酯聚合物和诸如欧洲专利申请153176、153177和225688以及WO91/16407中所记述的那些共聚物。

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,其中的烷基具有12~20个碳原子,尤其是具有14个碳原

子或 C_{14}/C_{16} 烷基的混合物,该共聚物可用等克分子富马酸和醋酸乙烯酯的混合物经溶液聚合,然后将所得的共聚物与最好是直链的醇或直链醇的混合物反应来制备。若用混合醇,最好是 1:1 (重量) 的正一十四醇及十六醇的混合物。进一步说,使用 C_{14} 酯与混合的 C_{14}/C_{16} 酯的混合物可能是有利的,其中 C_{14} 与 C_{14}/C_{16} 之比最好在 1:1~4:1 范围内,更好的是 2:1~7:2,最好的是约 3:1 (重)。

其他适用的梳状聚合物是 α -烯烃的聚合物和共聚物和苯乙烯和马来酸酐的酯化共聚物,以及苯乙烯和富马酸的酯化共聚物;如上所述,按照本发明可使用两种或多种梳状聚合物的混合物,这样使用可能是有利的。

添加剂组合物中可能还包括有含氮极性化合物,例如那些在美国专利 U.S.P. 4211534 中所记述的化合物,尤其是邻苯二甲酸酐与两克分子的氢化牛脂胺的酰胺-胺盐,或相应的邻-磺基苯甲酸酐的酰胺-胺盐。

本发明的添加剂组合物还可以包括乙烯与至少一种阿尔法烯烃的共聚物,该共聚物的数均分子量最少为 30,000。阿尔法烯烃最多含 20 个碳原子为好。这类烯烃的例子是:丙烯、1-丁烯、异丁烯、正一辛烯-1、异辛烯-1、正一癸烯-1、和正一十二碳烯-1。该共聚物还可含有少量,例如至多 10% (重) 的其他可共聚的单体,例如非阿尔法烯烃和非共轭双烯。优选的共聚物是乙烯-丙烯共聚物。本发明范围内还包括两个或多个不同的这类乙烯-阿尔法烯烃共聚物。

如上所述,乙烯- α -烯烃共聚物的数均分子量最少是 30,000 (用凝胶渗透色谱 GPC 法测定,相对于聚苯乙烯标准),至少 60,000 更好,优选的是最少 80,000。从性能上讲无上限,但当分子量大于约 150,000 时粘度的增加造成了难于混合,故优选的分子量范围是从 6 万和 8 万到 12 万。

共聚物的乙烯摩尔含量 50~85% 是有益的。更有益的是乙烯含量在 57~80% (摩尔) 范围内,优选的是 58~73%,更优选的是 62~71%,最优选的是 65~70% (摩尔)。

优选的乙烯- α -烯烃共聚物是乙烯含量为 62~71% (摩尔),数均分子量在 6 万到 12 万范围内的乙烯-丙烯共聚物,尤其优选的是乙烯含量为 62~71% (摩尔),分子量 8 万到 10 万的乙烯-丙烯共聚物。

共聚物可由任何已知的工艺方法制备,例如可用 Ziegler 型催化剂。聚合物实质上应为无定形的,因为高度结晶的聚合物在低温下比较难以溶于燃料油。

该添加剂组合物也可包括另一种乙烯- α -烯烃共聚物,其数均分子量最大是 7500,更有利的是 1000~6000,优选的是 2,000~5,000 (蒸汽渗透法)。适合的 α -烯烃如上所述,或是苯乙烯,而丙烯又是最优选的,其中乙烯含量为 60~77% (摩尔) 较好,尽管对乙烯-丙烯共聚物而言,高达 86% (摩尔) 的乙烯含量仍可较好地使用。

该组合物还可包括聚(乙烯醇)酯,最好是链中含 18~22 个碳原

子的脂肪酸酯,尤其是当被处理的燃料缺少可作为蜡结晶的成核剂的高级烷烃时,可用聚乙烯醇酯。

此外,添加剂组合物及燃料油组合物可含有用作其他目的的添加剂,例如减少排气微粒或抑制贮存过程中变色和沉淀的添加剂。

本发明的烯油组合物含本发明的再酯化的共聚物总量为 0.0005%~1% (重)是有益的,更好的是 0.001~0.1% (重),优选的是 0.04~0.06% (重),均以燃料的重量为基准。

以下实施例对本发明加以具体说明,其中所有份数和百分数均按重量,所有数均分子量均用凝胶色谱测定。

实施例 A

将 10 公斤(3.33 克分子)含醋酸乙烯酯 35% (重),数均分子量为 3,000,支链度为 $4\text{CH}_3/100\text{CH}_2$ 的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物投入装有冷凝器的烧瓶中,搅拌及氮气保护下加热到 60°C ,将 216 克(4 摩尔)甲氧基钠于 1.5 升正一丁醇中的溶液小心地加入到聚合物中,然后再加 4 升正一丁醇。溶液从清变橙色,温度降至 46°C ,然后将混合物加热至 90°C ,此时变成深红色,在搅拌下在此温度保持 2 小时。

将反应混合物减压至 370mmHg 并加热到 104° ,此蒸除约 4 升醋酸丁酯。将残存的粘性聚合物在 90°C 时倒入一用 150 毫升 36% 的盐酸酸化的由 100 升水和 5 升丙酮组成的溶剂中,并将此溶液搅拌 3 小时,在 pH6 下沉降过夜使固体沉淀。将上层液倒出后,聚合物用细筛布过滤并在 70°C 下干燥。

将 20 克得到的聚合物(平均分子量 3300,经核磁共振测定有 85%被水解)溶于 100 毫升甲苯与 10 毫升吡啶的无水混合物中,滴加 30 毫升乙酰氯于 100 毫升甲苯中的溶液,并将反应混合物在室温下搅拌 1 小时。滤除产生的固体并减压除去溶剂,得到一粘性聚合物,在真空中进一步于 120℃干燥以除去可挥发物后得到 21 克聚合物,分子量 3300。

实施例 B

重复实施例 A 中的第一部份过程,用 47.5 克甲氧基钠和总数为 250 克的正—丁醇。皂化 450 克醋酸乙烯酯含量为 13.5% (重),分子量为 5000,支链度为 $6\text{CH}_3/100\text{CH}_2$ 的乙烯—醋酸乙烯酯共聚物。

将 50 克得到的聚合物(分子量 4000,93%水解)溶于由 375 毫升甲苯与 8 毫升吡啶构成的无水混合溶剂中,滴加 14 毫升乙酰氯/250 毫升甲苯溶液,并将得到的混合物在室温下搅拌 5 小时。滤去固体并在减压下蒸除溶剂,得到一粘性聚合物,再在减压下于 120℃干燥,得 38 克聚合物,分子量 4000,其中 R^2 代表 $-\text{OOCR}^1$, R^1 代表正—戊基。

实施例 C

重复实施例 A 的第一部份过程,用 19.3 克甲氧基钠和 90 克正—丁醇皂化 100 克含 29% (重)醋酸乙烯酯,分子量为 3300,支链度为 $4\text{CH}_3/100\text{CH}_2$ 的乙烯—醋酸乙烯酯共聚物。产物 74 克,分子量

3000, 93% 水解。

将 20 克得到的皂化聚合物室温下溶于含 150 毫升甲苯和 6 毫升吡啶的无水溶剂中, 滴加 10 毫升乙酰氯/100 毫升甲苯的溶液, 并在室温下将反应混合物搅拌 5 小时, 按实施例 B 中记述的方法将产品干燥, 得 20 克类似的聚合物。

在以下例子中使用下表中的燃料 1 至 7, 每种燃料的冷滤点用“石油学会杂志”(Journal of the Institute of Petroleum), 52(1966), 173 中记述的方法测量。

燃 料	1	2	3	4	5	6	7
油点, °C	-5	-7	-3	-4	+8	-6	-3
比重	0.838	0.834	0.846	0.830	0.866	0.845	0.846
冷滤点, °C	-6	-8	-4	-7	+3	-7	-4
初馏点, °C	153	111	174	124	241	185	174
终馏点, °C	354	357	369	357	372	364	369
90-20 °C	105	126	110	118	67	78	110
终馏点 -90 °C	24	31	26	31	19	35	26
油点以下 10°C 时的 蜡含量	2.4	2.3	2.0	3.1	3.0	2.9	2.0

实施例 1

在本实施例中，测量了由 3 份（重）实施例 A 的产物与 1 份（重）实施例 B 的产物组成的组合物对于各种燃料之冷滤点的影响，并与由该实施例中的起始共聚物以同样比例构成的组合物在加入量相同同时对冷滤点的影响作了对比。本发明的组合物以“产物”来代表，而对比组合物以 AB 代表。应指出，这些组合物都是(i)和(ii)型聚合物的掺合物。

燃料 编号	添加量, p p m	冷滤点, °C	
		产 物	AB
1	300	-11	-9
2	100	-16	-11
3	100	-15	-16
4	100	-14	-10
5	500	-11	-9

该结果显示:本发明的组合物的效果一般说优于参照组合物的效果。

实施例 2

用 3 份(重)实施例 C 的产物与 1 份实施例 A 的产物作为“产物”重复实施例 1 的步骤,并与全部为(i)型聚合物的起始物质作类似的对比,也列出了用单个的聚合物前体(以 A 和 C 代表)和对比的掺和物(以 AC 代表)的试验结果。本发明的组合物以“产物”代表,单个的再酯化聚合物以 ReA 和 ReC 代表,所有的掺合物及单个的聚合物都使用列出的剂量。

添加剂	冷滤点, °C — 燃料编号	
	6	7
	漆加剂用量, p p m	
	200	100
A	-18	-13
ReA	-16	-8
C	-17	-7
ReC	-15	-7
AC	-17	-7
产 物	-19	-14