

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 91/06
C08K 5/15

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93120130.6

[45]授权公告日 2000 年 7 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1054145C

[22]申请日 1993.12.16 [24]颁证日 2000.4.21
[21]申请号 93120130.6
[30]优先权
[32]1992.12.16 [33]EP [31]92311491.2
[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 M·J·考克斯 S·E·罗亚尔
A·C·斯通 W·范·德·维尔
R·T·范·德·维思特
[56]参考文献
JP,A,53-072057 1978. 6.27
审查员 王珍仙

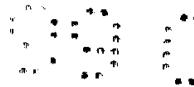
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 全 菁

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 精制的石油蜡组合物及其制备方法
[57]摘要

本发明公开了一种精制石油蜡组合物,它包括精制石油蜡和作为稳定剂的生育酚和/或其衍生物。该精制石油蜡可以是石蜡、微晶蜡或费-托合成蜡。一种制备精制石油蜡组合物的方法,它包括将生育酚和/或其衍生物添加到精制石油蜡中。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种精制石油蜡组合物，它包括精制石油蜡和作为稳定剂的生育酚和/或其衍生物，其中生育酚和/或其衍生物的存在量至多为 5%（以重量计）。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于该生育酚是 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 n -生育酚或 τ -生育酚。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于生育酚和/或其衍生物的存在量至多为 100ppm。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于该精制石油蜡是石蜡。

5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于该精制石油蜡是微晶蜡。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于该精制石油蜡是费-托合成蜡。

7. 根据权利要求 6 的组合物，其特征在于该费-托合成蜡中，其正链烷的含量至少为 70%（以重量计）。

8. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于该精制石油蜡的存在量（以无油蜡为基准）至少为 90%（以重量计）。

9. 根据权利要求 1 或 2 中所述组合物的制备方法，该方法包括将生育酚和/或其衍生物添加到精制石油蜡中。

说明书

精制的石油蜡组合物及其制备方法

本发明涉及石油蜡组合物，具体涉及包括稳定剂的石油蜡组合物及其制备方法。

精制的石油蜡是有价值的产品，它可应用于如下用途：蜡烛、纸张涂层、食品和食品的保护密封材料、粘合剂组合物、擦亮剂和电绝缘。该种蜡是具有高分子量的烃的混合物，在室温和常压下是固体。

制得的精制石油蜡最好是白色、半透明和无臭的物质。然而，已发现当其暴露在氧气中（例如与空气接触）时，石油蜡会降解，导致石油蜡变色和发臭。因此，通常的做法是在成品蜡中添加稳定剂。

美国专利 4,766,166(US-A-4,766,166)公开了一种包括合成石蜡，例如费—托合成蜡，与高分子量聚乙烯材料组合的石蜡组合物。美国专利 US-A-4,766,166 公开了该组合物中除合成石蜡和聚乙烯成分以外，还可能含有包括抗氧化剂的其它成分。举出的抗氧化剂实例是丁基化的羟基甲苯(BHT)。

美国专利 4,471,086(US-A-4,471,086)涉及一种包括费—托烃石蜡的粘合剂组合物，该组合物可能含有一种或多种抗氧化剂。在美国专利 US-A-4,471,086 中公开的有效的抗氧化剂是三

(二叔丁基对羟基苯基)-三甲基苯、烷基化双酚、二丁基二硫代氨基甲酸锌、4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、四〔亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷〕、硬脂酰硫代二丙酸十二烷酯、3,3-硫代二丙酸二(十二烷酯)和 2,6-二叔丁基对甲酚(*BHT*)。

然而在最近,人们日益希望在石油蜡组合物中减少使用(特别是当其在食品或与食品有关的应用时)某些化合物(例如 *BHT*)作为抗氧化剂。因此,需要有一些化合物能作为石油蜡组合物中有效抗氧化剂,并且能代替某些化合物例如 *BHT*。生育酚(通常称为维他命 *E*)是存在于许多食物中的天然生成的产品。意外的是,已发现当生育酚及其衍生物包含在石油蜡组合物中时,能很有效地起抗氧化剂的作用。

已知生育酚作为抗氧化剂应用于某些产品中时是有效的。欧洲专利申请 *EP-A-0 459 354* 和 *EP-A-0 464 491* 的说明书中公开了包括液体石蜡和脂肪酸的润滑油基础油组合物。该组合物可能包括以一种或多种二丁基羟基甲苯,例如 *BHT* 和/或生育酚作为抗氧化剂。日本专利申请 *J5 4099-104* 和 *J5 6053-188* 公开了包括以生育酚作为抗氧化剂的润滑油基础油组合物。

国际专利申请出版物 *WO 91/02784* 中公开了一种用于配制水力流体的原料油,该原料油包括精制的菜籽油和/或豆油、选择的酯、选择的一元羧酸和/或脂肪酸以及一种选自下列化合物的抗

氧化剂：甲氧基苯酚、乙氧基苯酚、丁基羟基茴香醚、丁基羟基甲苯、甲氧基氢醌、乙氧基氢醌、叔丁基氢醌和/或生育酚。

此外，德国专利 *DE* 1114319 和 *DE* 1136102 公开了聚烯烃 (*polyolefin*) 组合物，特别是包括生育酚和一种天然生成的羧酸的聚乙烯和聚丙烯组合物。

最后，在 *Shmulovich* 等的《动力学和催化作用》(*Kinetika i Kataliz*), Vol. 19, No. 2, pp. 501—503, March—April, 1978 中叙述了生育酚、*IONOL*、 β -萘酚和丁基羟基茴香醚用作液体石蜡(药用凡士林油)抗氧化剂的性能试验。

意外的是，已发现包括生育酚和/或其衍生物的精制石油蜡组合物显示出很强的抗氧化性能。这就使得该精制石油蜡组合物能保持色泽鲜明，而且在延长一定的时间周期后仍能保持基本上无臭。更意外的是，已发现与包括常规应用的等量抗氧化剂(如 *BHT*) 的类似组合物相比，包括精制石油蜡和以生育酚作为抗氧化剂的精制石油蜡组合物明显地表现出更强的抗氧化性能。

因此，本发明提供了一种包括精制的石油蜡和以生育酚和/或其衍生物作为稳定剂的精制的石油蜡组合物。

生育酚及其衍生物是众所周知的天然生成的化合物。关于该化合物的详细结构可参阅 *Chapman and Hall* 出版的第五版《有机化合物词典》(*Dictionary of Organic Compounds*)。本文中所用的术语“生育酚”指的是一种生育酚或生育酚类的混合物，它包括 α -

生育酚(5,7,8-三甲基生育酚)、 β -生育酚(5,8-二甲基生育酚)、 γ -生育酚(7,8-二甲基生育酚)、 n -生育酚(7-甲基生育酚)和 τ -生育酚(5,7-二甲基生育酚)。术语“衍生物”当其与生育酚配合使用时,指的是生育酚的任一种衍生物,其中在该分子的芳环上存在一种空间位阻羟基基团。这些衍生物的实例包括生育三烯甘油酯(*tocotrienols*)。优选的组合物包括生育酚,特别优选 α -生育酚。生育酚及其衍生物可能以各种异构的形式存在。生育酚和/或其衍生物可能以一种或以异构形式的混合物存在于组合物中。

生育酚及其衍生物可以在市场上例如从英国 *Sigma Chemical-Company Ltd.* 购买。

生育酚和/或其衍生物在所述组合物中的存在量应足以有效地防止蜡的氧化。所述组合物包括的生育酚和/或其衍生物的含量通常至多为5%(以重量计),更优选至多1%(以重量计)。最意外的是,已发现可能存在于组合物中的生育酚和/或其衍生物即使其含量很低,仍然能有效地起抗氧化剂的作用。因此,所述组合物包括的生育酚和/或其衍生物的含量至多为200ppm,更优选至多为100ppm,特别优选至多为50ppm。已发现,对石油蜡组合物而言,生育酚和/或其衍生物的存在量达到15ppm即能很有效地起抗氧化剂的作用。

本发明涉及精制的石油蜡组合物。为便于说明起见,术语“石

油蜡”指的是石蜡和微晶蜡以及费-托合成蜡和其它具有相似特性的合成蜡。合成蜡例如高压和低压聚乙烯蜡(其特征在于例如具有很高的熔体粘度),不适于包含在本发明的组合物中。精制石油蜡典型的熔体粘度至多在 15 厘斯(cSt)的范围内。

包含在所述组合物中的精制的石油蜡不同于未精制的蜡,例如粗蜡、脱油蜡和凡士林以及液体石蜡。未精制的蜡和液体石蜡以其高油含量为特征,这些材料的油含量高于 5%(以重量计),典型的含量更高,例如在 10—20%(以重量计)之间。蜡中的油含量可以用美国材料试验学会(ASTM)的 D 721 方法测定。

关于精制石油蜡的一般讨论,可参考 *Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 24*。

石蜡是由烷烃组成的石油蜡。它们是粗晶的、脆性的固体,典型的包括从约 40%至约 90%(以重量计)的正烷烃,其余为异烷烃和环烷。石蜡对油的亲和力低,典型的油含量小于 2%(以重量计),更典型的小于 1%(以重量计)。石蜡可以从常规的原油精炼而获得,然后用溶剂萃取法从馏出物中加以回收。适宜于包含在本发明组合物中的石蜡包括粗硬蜡和原蜡以及半精制的、过滤的和全精制的蜡。包含在本发明组合物中的石蜡优选半精制的、过滤的和全精制的石蜡,特别优选全精制的石蜡。

微晶蜡是含有大量的烃而不是正烷烃的石油蜡。微晶蜡的油含量比石蜡中的高,典型的含量为 1—5%(以重量计)。微晶蜡是在常

规精炼原油的过程中产生的，典型的是从原油蒸馏的残余馏分中回收。适于包含在所述组合物中的微晶蜡包括塑性微晶蜡和硬微晶蜡。

精制的石油蜡组合物也可以包括合成蜡。为便于说明起见，提及的合成蜡指的是费-托合成蜡或具有相似性能的蜡。费-托合成蜡可以采用费-托合成法由一氧化碳和氢的混合物（通常称为合成气）生产。适宜的生产费-托合成蜡的方法在本技术领域是众所周知的。

在费-托合成法进行的过程中，一氧化碳和氢的混合物在升温和升压的条件下与适宜的催化剂接触。作为催化活性成分用于费-托合成法的催化剂通常包括元素周期表中第Ⅷ族的一种金属。具体的催化活性金属包括钨、铁、钴和镍。特别优选用于本发明组合物中的蜡是采用费-托合成法（使用包括以钴作为催化活性成分的催化剂）生产的。

催化活性金属优选载持在多孔的载体上。多孔载体可以选自任一种本技术领域已知的、适宜的难熔金属氧化物或硅酸盐或其组合物。优选的多孔载体的实例包括二氧化硅、矾土、钛及其混合物。

该催化剂在需要时也可以包括以一种或多种金属或金属氧化物作为助催化剂。适宜的金属氧化物助催化剂可以选自元素周期表中的第ⅡA、ⅢB、ⅣB、ⅤB和ⅥB族。优选的金属氧化物助催化剂是第ⅣB族金属的氧化物，特别优选钛和锆。适宜的金属助催化剂

可以选自元素周期表中的第ⅥB和Ⅷ族。铂和钯是特别优选的金属助催化剂。

欧洲专利申请出版物 *EP-A-0 104 672*、*EP-A-0 110 449*、*EP-A-0 127 220*、*EP-A-0 167 215*、*EP-A-0 180 269* 和 *EP-A-0 221 598* 公开了适用于费-托合成法生产蜡的催化剂实例。

费-托合成法典型地是在从约 125℃ 至约 350℃ 的温度下进行的，优选从约 175℃ 至约 250℃。典型的合成操作压力范围是从约 5 巴至约 100 巴，更优选从约 10 巴至约 50 巴。在过程中，该催化剂典型地与包括氢与一氧化碳之比小于 2.5（优选小于 1.75）的气体混合物接触。更优选该混合物中氢与一氧化碳之比的范围从 0.4 至 1.5，特别优选从 0.9 至 1.3。

采用费-托合成法生产的蜡在该方法的主导条件下基本上存在于液相中。然而，过程中的流出物除所需要的蜡以外，还包括未转化的原料气和合成反应过程中产生的较轻的气体 and 液体组分。采用本技术领域熟知的常规分离技术例如蒸馏即可将所产生的蜡与未转化的原料气和较轻的组分分离。

上述的蜡一旦与较轻的组分分离后，在需要时可以进一步精炼以产生一种或多种蜡的馏分。用于精炼蜡的技术是本技术领域已知的。由于蜡的热稳定性差，应避免高温。因此，应该采用例如真空蒸馏的分离技术，利用例如本技术领域已知的高真空或短程蒸

发器。用于精炼蜡的蒸发设备包括高真空降膜蒸发器和高真空扫壁式薄膜蒸发器(*wiped film evaporators*)。上述蒸发器的典型操作压力的范围为从 10^{-1} 至 10^2 巴。

费—托合成蜡几乎全部由链烷烃组成，典型的包括至少 70% (以重量计) 的正链烷，更优选大于 80% (以重量计) 的正链烷。包括大于 90% (以重量计) 正链烷的费—托合成蜡非常适用于本发明的组合物。典型的费—托合成蜡的油含量小于 5% (以重量计)，更典型的小于 3% (以重量计)。油含量小于 1% (以重量计) 的费—托合成蜡特别适合包含在本发明的组合物中。

本发明的组合物最低限度由精制石油蜡和生育酚和/或其衍生物组成。然而，在需要时该组合物可以包括一种或多种其它的添加剂或稳定剂。该组合物包括精制石油蜡(以无油蜡为基准)，其含量至少为 90% (以重量计)，更优选至少为 95% (以重量计)，该组合物的其余部分包括存在于蜡中的任一种油、生育酚和任一种可能存在的其它添加剂或稳定剂。

另一方面，本发明涉及作为精制石油蜡稳定剂的生育酚和/或其衍生物的应用。

包含在石油蜡组合物中的生育酚和/或其衍生物可以在最终加工之后添加到精制石油蜡中。相应地，本发明另一方面还涉及制备石油蜡组合物的方法，包括将生育酚和/或其衍生物添加到精制石油蜡中。生育酚和/或其衍生物可以方便地添加到呈熔融状态的精

制石油蜡中。所得的精制石油蜡组合物可以使其固化,或者为了便于处置和输送,也可以保持为液态。

本发明的组合物可以用于任何常规精制蜡组合物能应用的各种用途。与此有关的实例已在前言中作了介绍。本发明的组合物特别适用于食品或与食品有关的各种用途。

本发明将通过下列说明性的实施例进一步加以说明。

实施例 1

精制的费-托合成蜡采用以下工艺过程制备:

按照欧洲专利申请出版物 No. 0 428 223 所叙述的工艺过程制备钴/钨/二氧化硅催化剂。将该催化剂装入反应器中,在温度为 250°C 、压力为 5 巴、每小时气体空间速度为 $500-600\text{NI/l/h}$ 的条件下使该催化剂与氢和氮的混合物接触而将其还原。然后,将该活性催化剂与氢/一氧化碳之比为 1.1 的一氧化碳和氢的混合物接触以生产烃产品,操作条件是:气体进口压力为 37—39 巴,温度为 $210-220^{\circ}\text{C}$,每小时气体空间速度为 $1110-1130\text{NI/l/h}$ 。

将烃产品进行常规的蒸馏处理以除去 C_{17} —组分,留下 $\text{C}_{18}+$ 烃混合物。将如此产生的 $\text{C}_{18}+$ 烃混合物送进垂直的 SAMVAC 型扫壁式薄膜蒸发器中蒸发以产生 C_{27} —轻馏分和 $\text{C}_{28}+$ 重馏分。将该重馏分送进另一个垂直的 SAMVAC 型扫壁式薄膜蒸发器中蒸发以产生 C_{40} —轻馏分和 $\text{C}_{41}+$ 重馏分。保留 C_{40} —馏分以供进一步试验,其特性列于表 1 中。

表 1

精制费—托合成蜡

碳的组成分布		
$<C_{22}$	(%重量)	0.17
$<C_{28}$	(%重量)	5.8
$C_{28}-C_{40}$	(%重量)	90.9
$<C_{40}$	(%重量)	3.3
油含量(%重量)		0.6
冻点($^{\circ}C$)		68.3
粘度($mm^2/s, 100^{\circ}C$)		5.24

将两种精制费—托合成蜡样品加热使之成为液体，然后，与浓度分别为 15ppm 和 50ppm 的 α -生育酚混合。所得的组合物在 80 $^{\circ}C$ 恒温下在空气气氛中贮存。根据美国材料试验学会(ASTM)D

1833 的测定方法定期测定两种样品的气味。为比较起见，对贮存在相同条件下但其中不含抗氧化剂的第三种精制蜡样品的气味也进行了测定。贮存试验的结果列于表 2 中。

表 2

精制费—托合成蜡贮存试验

	气味 (评价等级 0—4; <i>ASTM D</i> 1833)			
	α -生育酚 (ppm)			
贮存时间 (周)		15	50	0
1		0.5	0.5	1.0
2		0.5	0.5	1.5
3		0.5	0.5	1.5
5		0.5	0.5	2.5
12		1.0	0.5	3.0

采用上述的相同试验步骤,对另外三种包括精制的费—托合成蜡的组合物,进行了在温度为 80℃ 的空气中贮存期间的稳定性试验。按规定的时间间隔,采用傅里叶变换红外光谱法在 120℃、干燥空气的条件下,通过测定 $3600-3500\text{cm}^{-1}$ 范围内—OH 谱带的吸收和 $1850-1650\text{cm}^{-1}$ 范围内=O 谱带的吸收,测定聚集在蜡中的醛/酮、酸/酐和酯的浓度。同时,采用纸浆与造纸工业技术协会

(*Technical Association of the Pulp and Paper Industry(TAPPI)*)

过氧化值测定的方法 *T-659*(*ASTM D 1832-87*) 测定蜡的过氧化值。上述各种含氧化合物的浓度是组合物氧化程度的标志。以含氧部分的量表示的检测结果列于表 3 中。

表 3

精制费—托合成蜡贮存试验

α -生育酚 (ppm)	含氧部分			
	过氧化物 (meq/1000g)	醛/酮 (ppm)	酸/酐 (ppm)	酯 (ppm)
贮存时间(周)				
0 0	3	<5	<5	<5
15	<1	<5	<5	<5
50	<1	<5	<5	<5
1 0	12	10	<5	<5
15	<1	<5	<5	<5
50	<1	<5	<5	<5
2 0	19	10	<5	<5
15	<1	<5	<5	<5
50	<1	<5	<5	<5
3 0	40	25	15	<5
15	<1	<5	<5	<5
50	<1	<5	<5	<5
5 0	68	75	40	<5
15	<1	<5	<5	<5
50	<1	<5	<5	<5
12 0	230	430	120	30
15	<1	<5	<5	<5
50	<1	<5	<5	<5

实施例 2

粗一衍生的石油蜡 (市场上可以买到矾土渗滤和稳定后的

SHELLWAX 200(商标))可通过将常规精炼原油后得到的高粘度指数的润滑油基础油进行溶剂脱蜡和去油而制得。所得的蜡在 100℃下粘度为 4.2 厘斯(cSt)，油含量为 0.1%(以重量计)，熔点为 61℃，比重为 0.917(15℃时)。

将 α -生育酚添加到第一种蜡样品中，浓度达 15ppm。将丁基化羟基甲苯(BHT，市场上可买到，商标为 IONOL)加入第二种蜡样品中，浓度达 15ppm。为比较起见，制备未加添加剂的第三种样品。将这三种组合物于约 93℃(200°F)的恒温下在空气气氛中保存。为了测定蜡的氧化速率，采用纸浆与造纸工业技术协会(TAPPI)过氧化值测定的方法 T-659(ASTM D 1832-87)监测这三种样品的过氧化值。所有样品的起始过氧化值均为零。获得每一个样品的有效过氧化值所需的时间列于表 4 中。

表 4

粗一衍生的石油蜡贮存试验

样品号	添加剂	添加剂 (PPM)	获得过氧化值 所需时间 (天)
1	α -生育酚	15	35
2	BHT	15	16
3	无	—	1