



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103339234 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280007415. 0

*C08F 220/18*(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 06

*C10G 73/06*(2006. 01)

(30) 优先权数据

102011003855. 8 2011. 02. 09 DE

(56) 对比文件

US 4728414 , 1988. 03. 01, 权利要求 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 02

CN 1639212 A, 2005. 07. 13, 说明书第 10 页第 6-9 段、第 13 页第 3 段 - 第 14 页第 1 段, 实施例 1、2、4-6.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/051911 2012. 02. 06

审查员 王晓明

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/107372 DE 2012. 08. 16

(73) 专利权人 赢创油品添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 R·考斯扎贝克 T·斯多尔

M·韦伯 A·恩格勒特 W·施帕特

(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 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

*C10G 73/04*(2006. 01)

*C10G 73/22*(2006. 01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

将矿物油组合物脱蜡的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于降低矿物油组合物的石蜡含量的方法的润滑剂, 其中向矿物油组合物提供脱蜡助剂, 将其冷却形成石蜡沉淀物并至少部分地分离除去所形成的石蜡沉淀物。所使用的脱蜡助剂是具有至少三种共聚物的共聚物混合物, 其中所述共聚物在重复单元的组成方面不同。

1. 降低矿物油组合物中石蜡含量的方法, 其中向矿物油组合物提供脱蜡助剂, 将其冷却以形成石蜡沉淀物, 并至少部分地分离除去所形成的石蜡沉淀物, 其特征在于所使用的脱蜡助剂是具有至少四种共聚物的共聚物混合物, 其中所述共聚物在重复单元的组成方面不同并且所述共聚物含有衍生自含 16-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自含 19-22 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元, 并且所述共聚物混合物通过由至少一种丙烯酸酯和至少一种甲基丙烯酸酯形成的单体混合物在一个聚合步骤中共聚制备。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物的共聚物具有至少 70 重量%的衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物包含至少五种在重复单元组成方面不同的共聚物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物中至少三种包含至少两种不同的衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元, 其中至少一种第一共聚物具有比其它共聚物中至少两种共聚物更高比例的衍生自烷基中含 19-22 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元; 至少一种第二共聚物具有比其它共聚物中至少两种共聚物更高比例的衍生自烷基中含 12-18 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元; 和至少一种第三共聚物具有衍生自烷基中含 19-22 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自烷基中含 12-18 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元, 其中衍生自烷基中含 19-22 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元在第三共聚物中的比例低于第一共聚物中这些重复单元的比例, 且衍生自烷基中含 12-18 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元在第三共聚物中的比例低于第二共聚物中这些重复单元的比例。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物中任一种共聚物的比例最高为 50 重量%。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物具有在 30°C -50°C 的范围内的结晶转变。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物具有其半峰宽是至少 8°C 的结晶转变。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于具有衍生自含 16-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自含 19-22 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元的共聚物具有至少 30 重量%的衍生自含 19-22 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物包含至少四种共聚物, 所述共聚物含有衍生自含 16-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自含 19-22 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述共聚物混合物具有 200 000-500 000g/mol 的重均分子量。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述方法在溶剂存在下进行。

12. 用于降低矿物油组合物的石蜡含量的脱蜡助剂, 其包含具有衍生自 (甲基) 丙烯酸烷基酯的重复单元的共聚物, 其特征在于所述脱蜡助剂包含具有至少四种共聚物的共聚物混合物, 其中所述共聚物在重复单元组成方面不同, 并且所述共聚物含有衍生自含 16-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自含 19-22 个碳原子的丙烯酸烷基酯的

重复单元,并且所述共聚物混合物通过由至少一种丙烯酸酯和至少一种甲基丙烯酸酯形成的单体混合物在一个聚合步骤中共聚制备。

13. 根据权利要求 12 的脱蜡助剂,其特征在于所述共聚物混合物具有结晶转变,其中该结晶转变的半峰宽为至少 8°C。

## 将矿物油组合物脱蜡的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及将矿物油组合物脱蜡的方法。

### 背景技术

[0002] 为了制备润滑油,将通常使用的原油经历复杂的调质改进方法,以使不同的原油品质与使用者的要求匹配。在很多情况下,首先通过溶剂萃取将得自原油的真空蒸馏的洗涤馏出物除去芳族化合物和杂环化合物。

[0003] 然而,残油液通常含有大量的石蜡,使得油的倾点相应地高。因此,通过溶剂脱蜡降低石蜡的比例。

[0004] 脱蜡方法的一般性描述可以参见 Sequeira, A. Jr., *Lubricant Base Oil and Wax Processing* (润滑剂基础油和蜡加工), 1994。

[0005] 可以通过利用聚合物脱蜡助剂,所谓脱蜡助剂(DWA),达到脱蜡工艺的优化。此类 DWA 影响石蜡晶体的尺寸与形状,以致产生紧密结构,该紧密结构形成对于溶剂-油混合物而言可渗透的多孔滤饼。因此可以显著地提高过滤速率和油产率。

[0006] US-P4, 451, 353 描述了聚丙烯酸  $C_{10}$ - $C_{28}$ -烷基酯和聚甲基丙烯酸正烷基酯( $C_{10}$ - $C_{20}$ )的混合物作为脱蜡助剂。然而,指出仅仅使用直链聚甲基丙烯酸烷基酯作为混合组分。

[0007] DE-A-3933376 表明,在使用具有高的烷基支化度的聚甲基丙烯酸烷基酯混合组分的情况下,达到比用直链体系更好的效力和更显著的协同效应。

[0008] Tanasescu 等人(*Rev. Chim. (Bucharest)* 1998, 49 (9), 593-597)中提及  $C_{10}$ - $C_{18}$  甲基丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物作为甲基乙基酮/甲苯混合物中的脱蜡助剂的评价。

[0009] 另外,W003/074578 描述了作为脱蜡添加剂的共聚物,其包含衍生自(甲基)丙烯酸  $C_{12}$ - $C_{40}$  烷基酯的重复单元。另外,所述共聚物通常具有高比例的短链(甲基)丙烯酸烷基酯和/或苯乙烯。包含三种或更多种共聚物的特定混合物没有描述在 W003/074578 中。

[0010] 已知的润滑剂具有可用的性能分布。然而,提供降低具有改进的性能分布的矿物油组合物的石蜡含量的方法是持久的任务。

### 发明内容

[0011] 鉴于现有技术,本发明的目的因此是提供降低具有改进的性能分布的矿物油组合物的石蜡含量的方法。

[0012] 尤其是,本发明的目的因此是提供可以尽可能廉价并使用已知的设备进行的将矿物油组合物脱蜡的方法。此外,所述方法应在分离除去石蜡方面具有高效率。尤其是,分离除去设备,例如过滤器,应可长时间运转而不中断。另外,分离除去设备,例如过滤器的维护花费应尽可能低。

[0013] 此外,所述方法应可用于将许多不同矿物油组合物调质改进而无需按复杂方式适应性调节各种工艺参数。另外,调质改进的矿物油的产率应尽可能高。

[0014] 另外,所述方法的进行,特别是待分离除去的石蜡的结晶,应以比较高的速度进行。

[0015] 这些目的和没有明确提及但是可以从在此介绍性讨论的上下文立即推导或推断出的其它目的通过具有权利要求 1 所有特征的降低矿物油组合物的石蜡含量的方法达到。对本发明燃料组合物的合适的改进在引用权利要求 1 的从属权利要求中进行保护。

[0016] 本发明因此提供如下降低矿物油组合物中石蜡含量的方法,其中向矿物油组合物提供脱蜡助剂,将其冷却以形成石蜡沉淀物和至少部分地分离除去所形成的石蜡沉淀物,其特征在于所使用的脱蜡助剂是包含至少四种共聚物的共聚物混合物,其中所述共聚物在重复单元的组成方面不同。

[0017] 因此可以按不可预见的方式成功提供降低具有改进的性能分布的矿物油组合物的石蜡含量的方法。

[0018] 尤其是,所述方法在分离除去石蜡方面具有高效率。因此,可以从较大的经处理的矿物油组合物中除去含石蜡沉淀物。另外,分离除去设备可以长期运转而无中断。另外,分离除去设备的维护花费非常低。

[0019] 此外,所述方法可以用于将许多不同矿物油组合物调质改进而无需按复杂方式适应性调节各种工艺参数。另外,经调质改进的矿物油的产率非常高,其中对于许多的不同起始材料达到这种改进。

[0020] 另外,所述方法的进行,特别是待分离除去的石蜡的结晶,可以比较高的速度进行。

[0021] 令人惊奇地,可以非常廉价地制备对于达到本发明方法上述性能特别优选的基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物混合物。

[0022] 本发明描述了降低矿物油组合物石蜡含量的方法。可以在本发明范围中调质改进的矿物油组合物不受任何特别的限制。一般而言,这些烃组合物基于可以通过蒸馏和/或精炼和任选的其它清洁和调质改进方法纯化的石油或原油,其中术语“矿物油”特别是包括原油或石油的较高沸级别分。一般而言,矿物油的沸点在 5000Pa 下高于 200°C,优选高于 300°C (在 1.01325 巴下为 300°C -600°C)。通过页岩油的低温干馏、烟煤的焦化、隔绝空气下蒸馏褐煤以及烟煤或褐煤的氢化进行制备同样是可能的。因此,矿物油组合物根据来源而具有不同比例的芳烃、环烃、支化烃和直链烃。

[0023] 通过本发明方法可以降低所使用的矿物油组合物的石蜡含量。在本发明意义上的石蜡特别是具有经验通式  $C_nH_{2n+2}$  并具有高碳原子数的烷烃。数  $n$  优选可以是至少 16,更优选至少 25。待分离除去的烷烃通常导致不利的冷流动性,以致矿物油在较高温度下凝固。烃的熔融温度取决于烷烃的支化度,以致具有高碳原子数的直链烷烃导致比支化的那些差的低温特性。因此,待分离除去的石蜡优选具有至少 25°C,更优选至少 10°C 的熔融温度。

[0024] 为了进行根据本发明的方法,使用脱蜡助剂。在本发明范围中,这种助剂是具有至少四种共聚物的共聚物混合物,其中所述共聚物在重复单元的组成方面不同。所使用的脱蜡助剂优选是聚(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0025] 聚(甲基)丙烯酸烷基酯是可以通过(甲基)丙烯酸烷基酯聚合获得的聚合物。表述“(甲基)丙烯酸酯”涵盖甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,以及两者的混合物。这些单体是广泛已知的。

[0026] 聚(甲基)丙烯酸烷基酯优选包含至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%,特别优选至少 80 重量%,非常尤其至少 90 重量%的衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。

[0027] 特别感兴趣的尤其是共聚物,特别是聚(甲基)丙烯酸烷基酯,它们优选具有 5000-5 000 000g/mol,优选 10 000-2 000 000g/mol,更优选 50 000-1 000 000g/mol,非常特别优选 200 000-500 000g/mol 的重均分子量  $M_w$ 。

[0028] 数均分子量  $M_n$ 可以优选在 3000-5 000 000g/mol,优选 5000-2 000000g/mol,更优选 20 000-1 000 000g/mol,非常特别优选 30 000-500000g/mol 的范围内。

[0029] 还合适的是共聚物,特别是聚(甲基)丙烯酸烷基酯,其多分散指数  $M_w/M_n$ 优选在 1.0-25.0,特别是 1.2-20.0,更优选 1.2-17.0,非常特别优选 1.5-15.0 的范围内。在一个特别的实施方案中,多分散指数  $M_w/M_n$ 可以优选是至少 2,更优选至少 5。可以通过已知的方法,例如凝胶渗透色谱(GPC),优选使用 PMMA 标准物测定数均和重均分子量。

[0030] 这些值优选由所述共聚物混合物的各种不同的共聚物保持,使得所述共聚物混合物优选具有对于所述共聚物详述的分子量数值和多分散指数值。

[0031] 优选的共聚物混合物包含至少四种,更优选至少五种共聚物,其中这些共聚物各自包含

[0032] a) 0-50 重量%,优选 0-25 重量%的衍生自以下式(I)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元

[0033]



[0034] 其中 R 是氢或甲基,  $R^1$  是含 1 - 11 个碳原子的烷基,

[0035] b) 0-100 重量%,优选 0.1-90 重量%的衍生自以下式(II)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元

[0036]



[0037] 其中 R 是氢或甲基,  $R^2$  是含 12 - 15 个碳原子的烷基,和

[0038] c) 0-100 重量%,优选 40-100 重量%,更优选 60-99 重量%的衍生自以下式(III)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元

[0039]



[0040] 其中 R 是氢或甲基, R<sup>3</sup>是含 16-40 个碳原子的烷基。

[0041] 所述共聚物, 优选聚(甲基)丙烯酸烷基酯, 优选可以通过自由基聚合获得。因此, 这些聚合物具有的相应重复单元的重量比例由用来制备所述聚合物的相应单体的重量比例得出。

[0042] 包含至少四种, 更优选至少五种共聚物的本发明共聚物混合物优选通过由至少一种丙烯酸酯和至少一种甲基丙烯酸酯形成的单体混合物在一个聚合步骤中共聚制备。

[0043] 式(I)的(甲基)丙烯酸酯的实例尤其包括衍生自饱和醇的直链和支链(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸 2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基庚酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯和(甲基)丙烯酸十一烷基酯; 和

[0044] (甲基)丙烯酸环烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 3-乙烯基环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯。

[0045] 式(II)的(甲基)丙烯酸酯特别包括衍生自饱和醇的直链和支链(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯;

[0046] 衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸油烯基酯;

[0047] (甲基)丙烯酸环烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸 2, 4-二-叔丁基环己基酯。

[0048] 式(III)的单体的实例尤其包括衍生自饱和醇的直链和支链(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十六烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十五烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基十四烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-丁基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十六烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-戊基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-己基癸基酯、(甲基)丙烯酸 2-己基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸正十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-异丙基十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 4-叔丁基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-乙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和 / 或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯;

[0049] (甲基)丙烯酸环烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸 2, 4, 5-三-叔丁基-3-乙烯基环己酯, (甲基)丙烯酸 2, 3, 4, 5-四-叔丁基环己酯。

[0050] 具有长链醇残基的(甲基)丙烯酸烷基酯, 特别是组分(II)和(III), 可以例如通过使(甲基)丙烯酸酯和 / 或相应的酸与长链脂肪醇反应获得, 其中通常形成酯的混合物, 例如具有各种长链醇残基的(甲基)丙烯酸酯的混合物。这些脂肪醇尤其包括 Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100; Alfol® 610, Alfol® 810, Lial® 125 和 Nafol® 类型 (Sasol); Alphanol® 79 (ICI); Epal® 610 和 Epal® 810 (Afton); Linevol® 79, Linevol® 911 和 Neodol®

25E(Shell); **Dehydad®**, **Hydrenol®** 和 **Lorol®** 类型 (Cognis); **Acropol®** 35 和 **Exxal®** 10 (Exxon Chemicals); **Kalcol®** 2465 (Kao Chemicals)。

[0051] 如果使用式(II)和式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯,则这些单体的重量比可以在宽范围内。优选,式(II)的在醇残基中含 12-15 个碳原子的单体与式(III)的在醇残基中含 16-40 个碳原子的单体的比例在 5:1-1:100,更优选 1:1-1:50,特别优选 1:2-1:10 的范围内。

[0052] 在特定的设计中,共聚物混合物可以包含衍生自含 16-18 个碳原子的单体和含 19-40 个碳原子的单体的共聚物。(甲基)丙烯酸烷基酯的醇残基中含 16-18 个碳原子的单体与醇残基中含 19-40 个碳原子的单体的重量比优选可以在 100:1-1:100,更优选 50:1-1:50,特别优选 10:1-1:10 的范围内。

[0053] 另外,用于制备根据本发明使用的共聚物,特别是聚(甲基)丙烯酸烷基酯的单体混合物可以包含可与式(I)、(II)和/或(III)的(甲基)丙烯酸酯共聚合的单体。它们尤其包括:

[0054] (甲基)丙烯酸芳基酯,例如甲基丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苯基酯,其中在每种情况下芳基可以是未取代或被取代最多至四次;

[0055] 苯乙烯,侧链中含烷基取代基的取代的苯乙烯,例如  $\alpha$ -甲基苯乙烯和  $\alpha$ -乙基苯乙烯,环上含烷基取代基的取代的苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤化苯乙烯,例如单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯;

[0056] 马来酸和马来酸衍生物,例如马来酸单酯、马来酸二酯、马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺;

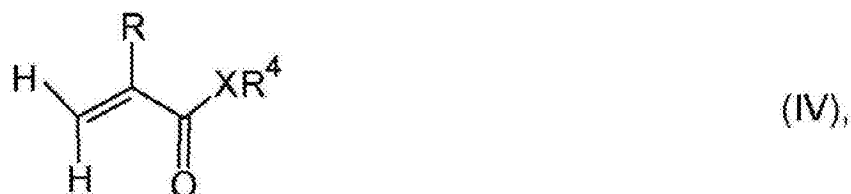
[0057] 衣康酸和衣康酸衍生物,例如衣康酸单酯、衣康酸二酯和衣康酸酐;

[0058] 富马酸和富马酸衍生物,例如富马酸单酯、富马酸二酯和富马酸酐。

[0059] 在一个特定的实施方案中,特别可以使用分散单体。

[0060] 分散单体自长时间以来就已用于润滑油中的聚合物型添加剂的官能化,并因此是本领域技术人员已知的(参见 R. M. Mortier, S. T. Orszulik (编者): "Chemistry and Technology of Lubricants (润滑剂化学与技术)", Blackie Academic & Professional, 伦敦, 第 2 版, 1997)。适当地可以尤其使用杂环乙烯基化合物和/或式(IV)的烯属不饱和极性酯或酰胺化合物作为分散单体,

[0061]



[0062] 其中 R 是氢或甲基, X 是氧、硫或式 -NH- 或 NR<sup>a</sup>- 的氨基,其中 R<sup>a</sup> 是含 1-10, 优选 1-4 个碳原子的烷基, R<sup>1</sup> 是含 2-50, 特别是 2-30, 优选 2-20 个碳原子并含至少一个杂原子, 优选至少两个杂原子的基团。

[0063] 式(IV)的分散单体的实例尤其包括(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、氨基烷基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、杂环(甲基)丙烯酸酯和/或含羰基的(甲基)丙烯酸酯。



[0064] (甲基)丙烯酸羟烷基酯尤其包括(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3,4-二羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、2,5-二甲基-1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯和 1,10-癸二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0065] 含羰基的(甲基)丙烯酸酯包括,例如,

[0066] (甲基)丙烯酸 2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基甲酯、N-(甲基丙烯酰氧基)甲酰胺、丙酮基(甲基)丙烯酸酯、琥珀酸单-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-(甲基)丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2-吡咯烷酮、N-(2-(甲基)丙烯酰氧基十五烷基)-2-吡咯烷酮、N-(3-(甲基)丙烯酰氧基十七烷基)-2-吡咯烷酮和 N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)亚乙基脒、(甲基)丙烯酸 2-乙酰乙酰氧基乙酯。

[0067] 杂环(甲基)丙烯酸酯尤其包括:

[0068] (甲基)丙烯酸 2-(1-咪唑基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-咪唑烷基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(4-吗啉基)乙酯、1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-甲基丙烯酰基吗啉、N-甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)-2-吡咯烷酮。

[0069] (甲基)丙烯酸氨烷基酯特别包括:

[0070] (甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基戊酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二丁基氨基十六烷基酯。

[0071] 另外,可以使用氨基烷基(甲基)丙烯酰胺作为分散单体,例如 N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。

[0072] 另外,可以使用含磷、含硼和 / 或含硅的(甲基)丙烯酸酯作为分散单体,例如

[0073] (甲基)丙烯酸 2-(二甲基磷酸基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(亚乙基亚磷酸基)丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基膦基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基膦酰基乙酯、(甲基)丙烯酰基膦酸二乙基酯、(甲基)丙烯酰基膦酸二丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-(二丁基膦酰基)乙酯、硼酸 2,3-亚丁基(甲基)丙烯酰基乙基酯、甲基二乙氧基(甲基)丙烯酰基乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酸二乙基磷酸基乙酯。

[0074] 优选的杂环乙烯基化合物尤其包括 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基噻啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基咪唑、3-乙烯基咪唑、4-乙烯基咪唑、1-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷、乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑、乙烯基咪唑和氢化乙烯基咪唑。

[0075] 尤其优选的分散单体特别包括包含至少一个氮原子的烯属不饱和化合物,其中这些化合物尤其优选从上述杂环乙烯基化合物和 / 或(甲基)丙烯酸氨烷基酯、氨基烷基(甲基)丙烯酰胺和 / 或杂环(甲基)丙烯酸酯中选择。

[0076] 可以根据聚合物的最终用途和性能分布改变共聚单体的比例。一般而言,这种比例可以在 0-30 重量%,优选 0.01-20 重量%,更优选 0.1-10 重量%的范围内。

[0077] 特别优选可以使用如下共聚物混合物作为脱蜡助剂,其包含至少四种,优选至少五种,特别是至少六种的在重复单元组成方面不同的共聚物。尤其优选使用共聚物混合物,其共聚物的特征在于重复单元的组成的连续改变。

[0078] 在以间歇方法制备共聚物的情况下,也可以在聚合方法的持续时间内稍微改变各共聚物的组成。然而,在通常的方法中,这些共聚物被称为单一共聚物,因为共聚物组成在重复单元方面保持恒定并且各种共聚物一般通常仅具有低的改变。为了清楚起见,在本发明范围内,“单一共聚物”被理解是指其组成在重复单元方面相差最大 2 重量%,优选最大 1 重量%的聚合物型化合物,其中基于具有最大差异的重复单元,该重复单元在至少一种共聚物中的重量比例为至少 2 重量%。在上面详述的衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元中,不考虑支链,使得具有相同碳原子数并衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元被认为是相同的。上述情况也适用于衍生自醇或酯的其它单体,例如马来酸衍生物。

[0079] 优选,所述共聚物混合物中的共聚物的优选至少四种,更优选至少五种在重复单元组成方面各自相差至少 3 重量%,优选至少 5 重量%,更优选至少 10 重量%,基于具有较高比例的相应重复单元的共聚物中各重复单元的重量比例。两种共聚物之间的差异由具有最大差异的重复单元的重量比例差值得出,该重复单元在至少一种共聚物中的重量比例为基于共聚物的总重量计至少 2 重量%,优选至少 4 重量%。这种定义适用于所述至少四种,优选至少五种的不同共聚物的任何组合,其中用来测定所述差值的重复单元可以在每种情况下改变。

[0080] 共聚物混合物中单一共聚物的比例优选是最多 70 重量%,优选最多 50 重量%,特别优选最多 30 重量%。

[0081] 令人意外的优点可以特别通过具有宽结晶转变的共聚物混合物达到。在本发明一个特定的方面中,优选的共聚物混合物显示结晶转变,该结晶转变具有至少 5°C,优选至少 8°C,最优选至少 10°C 的半峰宽。所述半峰宽在此基于最大热流温度和结晶开始时的温度(起始温度)之间的差值。所述共聚物混合物优选可以具有 20-55°C,更优选 30-50°C 的结晶转变。可以利用差动量热法(DSC)借助以 2°C / 分钟的冷却速率的二次冷却曲线测定结晶转变。

[0082] 更优选,所述共聚物混合物中的共聚物可以优选具有至少 50 重量%,特别是至少 70 重量%,非常特别优选至少 90 重量%的衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。含衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元的共聚物在共聚物混合物中的比例可以优选是至少 30 重量%,更优选至少 60 重量%,非常特别优选至少 90 重量%。因此,尤其优选的共聚物混合物具有至少 60 重量%的共聚物,该共聚物具有至少 70 重量%,非常特别优选至少 90 重量%的衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。

[0083] 尤其感兴趣的特别是这样的脱蜡助剂,其中至少两种,优选至少三种,特别是至少四种,更优选至少五种共聚物包含至少两种不同的衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元,其中所述共聚物在所述(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基中的碳原子数的数均值方面不同,并且所述数均值的差值是至少 2,优选至少 3 个碳原子,但绝不希望由此施加约束。

[0084] 另外,优选具有至少四种,优选五种单一共聚物的共聚物混合物,它们的共聚物各

自具有衍生自丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自甲基丙烯酸烷基酯的重复单元。优选的重复单元特别是衍生自含 16-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的单元和衍生自含 19-22 个碳原子的丙烯酸烷基酯的单元。令人意外的优点可以特别用这样的共聚物混合物达到,其中优选至少一种单一共聚物具有至少 20 重量%,更优选至少 30 重量%,特别优选至少 40 重量%的衍生自含 19-22 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元。优选地,所述混合物中的单一共聚物具有至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%的衍生自含 16-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元。

[0085] 在另一个实施方案中,可以存在的共聚物混合物是,其中共聚物具有衍生自含 16-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元和含 19-22 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元。在此优选这样的共聚物混合物,其中优选至少一种单一聚合物具有至少 20 重量%,更优选至少 30 重量%,更优选至少 40 重量%的衍生自含 19-22 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的重复单元。优选地,所述混合物中的单一共聚物具有至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%的衍生自含 16-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元。

[0086] 在本发明一个特定的方面中,可以使用这样的共聚物混合物,其包含至少三种具有至少两种不同的衍生自烷基中含 12-40 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元的共聚物,其中至少一种第一共聚物具有比其它共聚物中的至少两种共聚物更高比例的衍生自烷基中含 19-22 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元;至少一种第二共聚物具有比其它共聚物中的至少两种共聚物更高比例的衍生自烷基中含 12-18 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元;和至少一种第三共聚物具有衍生自烷基中含 19-22 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元和衍生自烷基中含 12-18 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元,其中衍生自烷基中含 19-22 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元在第三共聚物中的比例低于这些重复单元在第一共聚物中的比例,和衍生自烷基中含 12-18 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元在第三共聚物中的比例低于这些重复单元在第二共聚物中的比例。

[0087] 上面详述的共聚物混合物是新的并同样是本发明的主题。

[0088] 根据本发明用作脱蜡助剂的共聚物混合物可以通过至少四种,优选至少五种不同共聚物的单独聚合获得。

[0089] 例如,可特别地通过自由基聚合以及相关的方法,例如 ATRP(=原子转移自由基聚合)或 RAFT(=可逆加成断裂链转移)获得这些聚合物。

[0090] 尤其在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(乌尔曼工业化学大全),第 6 版中说明了常规的自由基聚合。一般而言,为此使用聚合引发剂和链转移剂。可使用的引发剂尤其包括本领域公知的偶氮引发剂,例如 AIBN 和 1,1-偶氮双环己烷腈,以及过氧化物,例如甲基乙基酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、二月桂基过氧化物、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、过氧辛酸叔丁酯、甲基异丁基酮过氧化物、环己酮过氧化物、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰基-过氧)-2,5-二甲基己烷、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、氢过氧化枯基、氢过氧化叔丁基、双(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯,两种或更多种上述化合物彼此间的混合物,以及上述化合物与没有提及但同样可以形成自由基的化合物的

混合物。适合的链转移剂特别是油溶性硫醇,例如正十二烷基硫醇或 2-巯基乙醇,或还有萘烯类链转移剂,例如萘品油烯。

[0091] ATRP 方法本身是已知的。据认为,它是“活性”自由基聚合,但不意通过机理的说明进行限制。在这些方法中,过渡金属化合物与具有可转移的原子团的化合物进行反应。在此将可转移的原子团转移到过渡金属化合物上,从而将金属氧化。这种反应中形成自由基,其加成到烯属基团上。然而,原子团转移到过渡金属化合物上是可逆的,以致原子团转移回到生长中的聚合物链上,从而形成受控的聚合体系。因此可以控制聚合物的结构、分子量和分子量分布。这种反应控制例如由 J-S. Wang 等人在 J. Am. Chem. Soc., 第 117 卷,第 5614-5615 页 (1995) 中,由 Matyjaszewski 在 Macromolecules, 第 28 卷,第 7901-7910 页 (1995) 中进行了描述。此外,专利申请 W096/30421、W097/47661、W097/18247、W098/40415 和 W099/10387 公开了上面说明的 ATRP 的变型。

[0092] 另外,本发明聚合物例如还可以经由 RAFT 法获得。该方法例如在 W098/01478 和 W02004/083169 中进行了详细描述,为了公开的目的明确引用上述文献。另外,本发明聚合物可通过 NMP(氮氧调控聚合)方法获得,该方法尤其在 US4581429 中进行了描述。这些方法被全面地,更尤其采用其它参考文献,尤其描述在 K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization (自由基聚合手册), Wiley Interscience, Hoboken 2002 中,为了公开目的明确地引用该文献。

[0093] 特别优选,利用以下方法制备所述聚合物,所述方法中在聚合进程内逐步或连续地改变单体组成。因此可以直接地获得可以用作脱蜡助剂的共聚物混合物。这种方法详细描述在于 2008 年 5 月 9 日向欧洲专利局提交的申请号为 PCT/EP2008/055727 的出版物 W02009/007155 和于 1998 年 2 月 12 日向美国专利局 (USPTO) 提交的申请号为 09/023, 149 的 US6, 140, 431 中,其中这些出版物中描述的方法和其中详述的共聚物等出于公开目的结合到本申请中。

[0094] 另外,所述共聚物混合物可以经由丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚获得,因为不同共聚参数导致共聚物组成的连续改变。

[0095] 聚合可以在有或者没有溶剂的情况下进行。术语“溶剂”在此应当广义上理解。待使用的溶剂包括烃溶剂,例如芳族溶剂例如甲苯、苯和二甲苯,饱和烃,例如环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷,它们还可以以支化形式存在。这些溶剂可以单独使用或作为混合物使用。尤其优选的溶剂是矿物油、天然油和合成油,和它们的混合物。

[0096] 聚合可以在常压、负压或超压下进行。聚合温度也不是关键性的。然而,一般而言,它在 -20 至 200°C,优选 0-130°C,特别优选 60-120°C 的范围内。

[0097] 降低矿物油组合物石蜡含量的优选的方法特征在于它们在溶剂存在下进行。优选用于脱蜡的溶剂尤其包括具有低沸点的脂族烃,其优选在常压下最高 150°C,其包括自冷却气体例如丙烷、丙烯、丁烷、戊烷以及异辛烷。另一组优选用来降低石蜡含量的溶剂是芳族烃,例如甲苯、二甲苯、羰基化合物,特别是酮,例如丙酮、二甲基酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮和卤化烃例如二氯甲烷、二氯乙烷,或 N-烷基吡咯烷酮例如 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮。

[0098] 可以特别经由羰基化合物和 / 或芳族烃的使用达到特别的优点。

[0099] 还有利的是溶剂,例如酮和芳族烃的混合物,例如甲基乙基酮 / 甲苯或甲基异丁

基酮 / 甲苯。

[0100] 溶剂有利地可以按 5-95 重量 %, 优选 20-90 重量 %, 特别优选 50-85 重量 % 的量使用, 基于待冷却的用溶剂掺混的矿物油组合物。

[0101] 降低矿物油组合物石蜡含量的方法还包括从现有技术已知的步骤。例如, 首先为待调质改进的矿物油组合物提供脱蜡助剂并冷却以形成石蜡沉淀物, 并至少部分地分离除去所形成的石蜡沉淀物。

[0102] 可以在任何常用的温度下将待调质改进的矿物油组合物与脱蜡助剂混合, 其中这些温度优选在 -100 至 150°C, 特别是 -50 至 90°C, 更优选 -40 至 80°C 的范围内。在此使用的温度取决于溶剂的性质, 其中低的温度尤其适用于用丙烷、丙烯、丁烷、丁烯或其它具有低沸点温度的化合物作为溶剂的脱蜡。这些低沸点溶剂在很多情况下利用压力保持为液体形式。尤其可以通过将用脱蜡助剂掺混的矿物油组合物加热到高于根据 EN23015 的浊点的温度达到令人意外的优点。

[0103] 在已经将脱蜡助剂与矿物油组合物混合后, 将所获得的混合物冷却以形成石蜡沉淀物。冷却速率和最终温度不受任何特定的条件影响, 其中快速冷却和高的最终温度出于经济原因可能是有意义的, 但是可能不利地影响所获得的石蜡沉淀物的可分离除去性和调质改进的矿物油的品质。另一方面, 缓慢冷却和低的最终温度导致所产生的石蜡沉淀物的好的分离除去特性。

[0104] 用 0.1-100°C / 分钟, 更优选 2-40°C / 分钟的冷却速率特别可以达到令人意外的优点。最终温度优选在 -60 至 10°C, 更优选 -40 至 -10°C 的范围内。

[0105] 可以通过任何已知的用于分离固体 - 液体混合物的分离除去方法, 例如沉降、离心、离心分离和过滤, 从组合物中分离除去石蜡沉淀物。

[0106] 可以特别通过过滤达到令人意外的优点, 其中优选可以使用转鼓式过滤器。

[0107] 根据本发明的方法是尤其高效的, 其中调质改进的矿物油的产率是优异的。此外, 在短时间内达到非常高的过滤量, 其中如果从过滤器自动地除去滤饼, 则过滤器可长期连续地操作。

[0108] 以下将参照实施例和对比实施例说明本发明, 但绝不希望由此施加约束。

## 具体实施方式

[0109] 实施例和对比实施例

[0110] 聚合物的一般制备规程

[0111] 在具有刀式搅拌器、冷凝器、具有 PT100 的温度调节器、注射泵和 N<sub>2</sub> 进料管线的设备的 2 升反应烧瓶中, 称量加入 850.0g 单体、143.6g100N 油和 1.0g 十二烷基硫醇。使该设备惰性化并加热到 110°C。将另外 6.4g100N 油与 2.1g 过 -2- 乙基己酸叔丁酯掺混。在反应烧瓶中的混合物已经达到 110°C 的温度后, 利用泵开始所述油 / 引发剂混合物的进料。

[0112] 加料在 110°C 下在 3h 内进行。在此, 在第一小时内计量加入溶液的 5%, 在第二小时内计量加入 25%, 在最后一小时内计量加入混合物的 70%。在进料结束后 2h, 再次添加 1.7g 过 -2- 乙基己酸叔丁酯并在 110°C 下搅拌该混合物 1h。获得 85.0% 澄清溶液或无色蜡状固体(实施例 1 和 2 以及对比实施例 1 和 2)。

[0113] 根据上述方法将表 1 中描述的单体混合物聚合。在使用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯

的情况下, 获得其单一共聚物在重复单元方面具有连续改变性的组成的共聚物混合物。

[0114] 表 1

	BehA [重量%]	SMA [重量%]	DPMA [w 重量%]	苯乙烯 [重量%]
实施例 1	68.0	32.0	-	-
实施例 2	60.0	40.0	-	-
[0115] 对比实施例 1	90.0	-	-	10.0
对比实施例 2	100.0	-	-	-
对比实施例 3	-	30.0	70.0	-
对比实施例 4	-	90.0	-	10.0
对比实施例 5	-	100.0	-	-

[0116] BehA : 丙烯酸山萘基酯 (烷基中含 18-22 个碳原子, 平均 20 个碳原子的丙烯酸酯)

[0117] SMA : 甲基丙烯酸硬脂基酯 (烷基中含 16-18 个碳原子, 平均 17.3 个碳原子的甲基丙烯酸酯)

[0118] DPMA : 甲基丙烯酸十二烷基十五烷基酯 (醇 : Neodol25)

[0119] 还使用所获得的聚合物配制表 2 描述的混合物。百分率数据基于含有的聚合物。

[0120] 表 2

	用于制备混合物的聚合物		
对比实施例 6	55 重量% 对比实施例 2	45 重量% 对比实施例 3	
[0121] 对比实施例 7	60 重量% 对比实施例 3	20 重量% 对比实施例 1	20 重量% 对比实施例 4
对比实施例 8	60 重量% 对比实施例 2	40 重量% 对比实施例 5	

[0122] 为了区分所制备的脱蜡助剂的效率, 使用允许测量油产率和过滤速率的实验室过滤试验。特别是在后一种情况下, 可以明晰在实施例中显著的差异。

[0123] 过滤试验的实施

[0124] 过滤设备由具有盖子和冷却夹套的钢制过滤器构成, 并借助于低温恒温器进行循环冷却。使用得自精炼厂的脱蜡设备的常规滤布。过滤器体积是 100ml。经由具有 2- 通龙头的玻璃接头将过滤器与量筒连接。利用旋转叶片油泵、减压阀和压力计, 可以将限定的真空施加于过滤设备。在热条件下, 通常在 70°C 下, 但是在每种情况下在浊点以上, 将待脱蜡的矿物油馏分与脱蜡溶剂和脱蜡助剂掺混, 并搅拌直到得到澄清溶液。然后, 在温度控制的情况下以限定速率将混合物冷却到所需过滤温度。将过滤器预冷到该温度。所有过滤条件, 例如溶剂、原料比例、在使用溶剂混合物情况下溶剂的比例、冷却速率和过滤温度对应于相应的精炼厂中使用的条件。

[0125] 在已经达到过滤温度后, 将该混合物转移至预冷的过滤器中并施加真空。通常, 在 300-700 毫巴的负压下操作。然后随时间变化测定过滤体积。当不再有液体穿过滤布时, 结

束过滤。

[0126] 在所有过滤试验中,采用基于聚合物计 350ppm 的添加剂添加率。

[0127] 应用实施例 1

[0128] 为了测定各脱蜡助剂的效率,使用得自东欧精炼厂的 650N 原料,其中在表 3 所示的时间后测定过滤体积(ml)。

[0129] 溶剂体系 :45% 甲基乙基酮 /55% 甲苯

[0130] 原料 : 溶剂比 =1:4.65

[0131] 实施 :1) 在 70℃下混合,2) 在 25℃的浴中 30min,3) 在 -25℃的浴中 60min,过滤温度 : -25℃

[0132] 表 3

[0133]

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]			
	无添加剂	实施例 1	对比 实施例 1	对比 实施例 2
5	4	13	5	4
10	7	19	8	8
15	9	24	10	10
20	11	28	12	11
25	12	32	13	13
30	13	35	15	15

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]			
	无添加剂	实施例 1	对比实施例 1	对比实施例 2
35	15	38	16	16
40	16	41	17	17
45	17	44	18	18
50	18	47	19	19
55	19	50	20	20
60	20	52	21	21
65	21	54	22	22
70	22	57	23	23
75	22.5	59	24	23.5
80	23	61	25	24
85	24	63	26	25
90	24.5	65	27	26
100	25.5	69	28	27
110	27	71	30	29
120	28	72	31	30
130	29.5	73	33	32
140	31	73	34	33
150	32		35	34
160	33		37	35
170	34		38	37
180	35		39	38
190	36		40	39
200	37.5		42	40
240	42		46	44
270	44		49	47
300	47		52	50
360	52		57	55
420	57		62	59
480	61		66	63
540	65		70	67
600	68			70
660	70			72
720	71			

[0134]

[0135] 表 3 (续)



过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]		
	对比 实施例 6	对比 实施例 7	对比 实施例 8
5	3	5	5
10	8	9	9
15	12	12	13
20	14	14	16
25	17	16	18
30	19	18	20
35	21	20	22
40	23	21	24
45	25	23	26
50	26.5	24	27
55	28	25	29
60	29.5	27	30
65	31	28	32
70	32.5	30	33
75	34	31	34
80	35	32	36
85	36.5	34	37
90	38	35	38
100	40.5	37	40
110	43	39	43
120	45	41	45
130	48	43	47
140	50	45	50
150	52	47	52
160	54	48	54
170	56	50	56
180	57	52	58
190	59	54	60
200	61	55	62
240	67	61	69
270	72	65	73
300	74	67	73
360	76		
420			

[0136]

[0137] 应用实施例 2

[0138] 为了测定各脱蜡助剂的效率,使用得自西南欧精炼厂的 500SN 原料,其中在表 4 所

示的时间后测定过滤体积(ml)。

[0139] 溶剂体系 :50% 甲基乙基酮 /50% 甲苯

[0140] 原料 : 溶剂比 =1:2.91

[0141] 实施 :1) 在 60℃下混合,2) 在 20℃的浴中 15min,3) 在 -22℃的浴中 60min,过滤温度 : -22℃

[0142] 表 4

[0143]

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]				
	无添加剂	实施例 1	对比 实施例 1	对比 实施例 3	对比 实施例 4
5	4	13	13	6	5
10	8	23	21	11	8
15	11	28	28	15	12
20	13	34	35	18	14
25	15	39	39	20	15
30	17	43	43	23	17
35	19	47	47	25	18
40	20	51	50	27	21
45	22	54	53	29	22
50	23	58	57	31	23
55	25	61	60	33	25
60	26.5	64	63	34	26
65	28	67	66	36	27
70	29	71	68	37	28
75	31	72	70	38	30
80	32	72	71	40	31
85	33	73	72	42	32
90	34	73	73	43	33
100	36	74	74	45	35
110	39	74		48	37
120	41			50	39
130	42.5			53	41

[0144]

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]				
	无添加剂	实施例 1	对比 实施例 1	对比 实施例 3	对比 实施例 4
140	45			55	42
150	47			58	44
160	49			60	46
170	51			62	47
180	52			64	49
190	54			66	51
200	56			68	52
240	62			74	58
270	65			75	62
300	67				66
360					71

[0145] 应用实施例 3

[0146] 为了测定各脱蜡助剂的效率,使用得自南欧精炼厂的光亮油,其中在表 5 所示的时间后测定过滤体积(ml)。

[0147] 溶剂体系:50% 甲基乙基酮 /50% 甲苯

[0148] 原料:溶剂比=1:3.80

[0149] 实施:1) 在 52℃ 混合,2) 在 5℃ 的浴中 30min,3) 在 -18℃ 的浴中 60min,过滤温度:-18℃

[0150] 表 5

[0151]

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]					
	无添加剂	实施例 1	实施例 2	对比 实施例 1	对比 实施例 3	对比 实施例 4
5	6	11	14	8	9	5
10	9	24	26	14	14	8
15	12	35	36	18	19	11
20	15	43	44	24	23	13
25	17	51	52	26	26	15
30	19	59	58	29	30	17
35	21	65	65	31	33	19
40	22	71	72	33	36	20
45	24	76	77	35	39	21.5

[0152]

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]					
	无添加剂	实施例 1	实施例 2	对比 实施例 1	对比 实施例 3	对比 实施例 4
50	26	79	80	37	41	23
55	27	80	81	39	43	24.5
60	28	80	81	41	45	26
65	30			42	48	27
70	31			44	50	28
75	32			45	52	29
80	34			47	54	30
85	36			49	56	31
90	37			51	58	32
100	39			53	61	34
110	41			56	64	36
120	43			59	67	38
130	46			61	71	40
140	48			63	74	42
150	50			66	76	43
160	52			68	79	45
170	54			71	80	47
180	56			72	81	49
190	57			74	81	50
200	59			79	82	52
240	66			80		57
270	70					61
300	72					65
360	75					70
420	76					71

[0153] 应用实施例 4

[0154] 为了测定各脱蜡助剂的效率,使用得自南欧精炼厂的 500SN 残油液,其中在表 5 所示的时间后测定过滤体积(ml)。

[0155] 溶剂体系:45% 甲基乙基酮 /55% 甲苯

[0156] 原料:溶剂比=1:2.3

[0157] 实施:1) 在 25℃ 下混合,2) 在 5℃ 的浴中 30min,3) 在 -19℃ 的浴中 60min,过滤温度:-18℃

[0158] 表 5

[0159]

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]			
	无添加剂	实施例 1	对比 实施例 1	对比 实施例 5
5	1	4	1	2
10	5	8	3	4
15	6	11	5	7
20	6.5	13	7	8
25	7	15	9	10
30	9	17	11	11
35	10	18	12	12
40	11	19	13	12.5
45	12	21	13.5	14
50	13	22	14	14.5
55	13.5	23	15	15.5
60	14	25	15.5	16.5
65	15	26	16	17
70	15.5	27	17	18
75	16	28	18	19
80	17	30	19	19.5
85	17.5	31	19.5	20
90	18	32	20	20.5
100	19	33	21	22
110	20	35	22	23
120	22	37	23	24
130	23	39	24	25.5
140	24	41	25	26.5
150	24.5	42	26	27.5
160	25	44	27	29
170	26	45	28	30
180	27	47	29	31
190	28	48	30	31.5
200	28.5	50	31	33
240	31	55	34	36
270	32.5	59	37	39
300	35	61	39.5	41
360	38	62	44	46
420	42		48	50

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]			
	无添加剂	实施例 1	对比 实施例 1	对比 实施例 5
[0160] 480	45		52	54
540	48		56	57
600	51		57	59
900	58		59	

[0161] 表 5 (续)

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]		
	对比 实施例 6	对比 实施例 7	对比 实施例 8
5	3	2	1
10	6	5	6
15	9	9	8
20	11	12	10
25	13	13	11.5
30	14	14	13
35	17	16	14.5
[0162] 40	18	17	15.5
45	19	18	17
50	20	19.5	18
55	21	21	19
60	22	22	21
65	23	23	22
70	24	24	22.5
75	25	25	23
80	26	26	25
85	27	27	25.5
90	28	28	26

过滤时间 [s]	过滤体积 [ml]		
	对比 实施例 6	对比 实施例 7	对比 实施例 8
100	30.5	29	28
110	32	30	29
120	33	31	30.5
130	35	32.5	32
140	36.5	34	33
150	38	35	34
160	39	36	35.5
170	41	38	37
180	42	39	38
190	43	40	39
200	44	42	40
240	49	45	44.5
270	53	48	47
300	56	53	50
360	58	57	55
420	61	60	59
480		62	60

[0163]

[0164] 在过滤试验中可以看出,使用本发明实施例 1 和 2 的过滤比使用对比实施例的过滤显著更迅速地结束。令人惊奇地,还可以提高滤出的油的体积。另外,应用实施例表明,本发明脱蜡助剂可以在过滤时间和所获得的调质改进矿物油的产率方面显著成功地用于许多不同的起始组合物中。