



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108473903 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201780006513.5

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2017.01.04

代理人 张双双 刘金辉

(30)优先权数据

16151058.1 2016.01.13 EP

(51)Int.Cl.

C10M 145/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/050122 2017.01.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/121667 EN 2017.07.20

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 S·奇霍尼 M·E·戴利

P·拉巴特 R·J·芬顿

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

具有支化C17烷基链的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物及其在润滑油组合物中的用途

(57)摘要

本发明涉及包含具有支化C17烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物。本发明还涉及包含含有具有支化C17烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物作为粘度指数改进组分的润滑油组合物。

1. 一种聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,其可通过聚合包含以下物质的混合物而获得:
 - (A) (甲基)丙烯酸C17烷基酯,其中C17烷基链以2.0-4.0的平均支化度支化,
 - (B) 甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯酸甲酯,和
 - (C) 具有直链或支化C2-C30烷基链的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯。
2. 权利要求1的共聚物,其中C17烷基链以2.8-3.7的平均支化度支化。
3. 权利要求1或2的共聚物,其中共聚物具有根据DIN 55672-1通过凝胶渗透色谱法测定的10,000-800,000的重均分子量 M_w 。
4. 权利要求1-3的共聚物,其中基于聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量,共聚单体(A)的量为5-80重量%。
5. 权利要求1-4的共聚物,其中基于聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量,共聚单体(B)的量为5-40重量%。
6. 权利要求1-5的共聚物,其中基于聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量,共聚单体(C)的量为15-80重量%。
7. 权利要求1-6的共聚物,其中直链或支化C2-C30烷基链选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2-丙基庚基、壬基、癸基、硬脂基、月桂基、十八烷基、十七烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十六烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基和山萘基。
8. 一种用于润滑油中的浓缩组合物,其包含:
 - (i) 稀释剂,和
 - (ii) 30-70重量%的根据权利要求1-7的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物。
9. 一种润滑油组合物,其包含:
 - (a) 基础油,
 - (b) 根据权利要求1-7的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,和
 - (c) 添加剂。
10. 权利要求8的润滑油组合物,其包含
 - 0.1-30重量%的根据权利要求1-7的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,
 - 70-99.9重量%的基础油,和
 - 0.05-20重量%的添加剂。
11. 权利要求9或10的润滑油组合物,其中添加剂包含至少一种选自抗氧化剂、氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、摩擦改性剂、金属钝化剂、防锈剂、消泡剂、粘度指数增强剂、额外倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、其他极压剂和抗磨剂的添加剂。
12. 权利要求9-11的润滑油组合物,其具有根据ASTM D7109测量和由ASTM D6022计算的小于50的剪切稳定性指数。
13. 权利要求9-12的润滑油组合物,其具有根据ASTM D5481测量4.00-6.00mPas的100℃下的高温高剪切粘度。
14. 权利要求9-13的润滑油组合物在自动变速器流体、手动变速器流体、水力流体、润滑脂、齿轮流体、金属加工流体、曲轴箱机油或减震器流体中的用途。
15. 一种用于改进润滑油剪切稳定性的方法,其中所述方法包括将根据权利要求1-7的

聚(甲基)丙烯酸酯共聚物加入包含基础油和添加剂的润滑油组合物中。

具有支化C17烷基链的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物及其在润滑油组合物中的用途

[0001] 本发明涉及包含具有支化C17烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物。本发明还涉及包含含有具有支化C17烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物作为粘度指数改进组分的润滑油组合物。

[0002] 已知聚(甲基)丙烯酸酯(PMA)作为多级润滑油中的优异粘度指数改进剂(L.R.Rudnick(编辑)Lubricant Additives, Chemistry and Applications, CRC Press, Taylor&Francis Group, LLC, 第二版, 2009, 315-338)。

[0003] PMA通常代表由两个或三个共聚单体单元:具有短、长且最终中等烷基链的甲基丙烯酸酯形成的线性共聚物。分子量由25,000g/mol至500,000g/mol变化,但存在由于高剪切下的链断裂使聚合物的剪切稳定性随着分子量的增加而急剧下降的问题。

[0004] 剪切稳定性可以通过聚合物结构如梳状或星形结构的改进拓扑结构或引入支化烷基链而提高。术语支化通常也用于星形或梳状聚合物的情况。

[0005] US 8067349 B2和US 2010/0190671 A1描述了由大分子单体构建的梳状聚合物结构。这些大分子单体由聚异丁烯或氢化聚丁二烯制成。

[0006] US 8513172 B2描述了通过由受控自由基聚合产生的单链偶联制成的聚(甲基)丙烯酸酯的星形聚合物。

[0007] 星形或梳状聚合物中的分支结构由线性聚合物链构成。由于低反应性试剂和大分子单体,在星形聚合物情况下的偶联反应的产率和在梳状聚合物情况下的掺入大分子单体难以完成。

[0008] 通过使用具有支化烷基链的(甲基)丙烯酸酯单体,可以在分子水平上更简单地引入支链。本申请中所用术语(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯衍生物。

[0009] US 6746993描述了包含具有支化C16-C36烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的粘度指数改进剂。支化单体每个烷基侧链包含一个分支。作为优选单体提及2-癸基十四烷基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0010] JP 2014015584 A和JP 2014136772A描述了包含具有支化C16-C36烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的粘度指数改进剂。包含粘度指数改进剂的相应组合物显示出改进的剪切稳定性。

[0011] WO 2014/017553 A1描述了包含具有直链或支化C1-C36烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体的粘度指数改进剂。

[0012] 这些应用使用支化数(branching number)为1的烷基链。这意指烷基链仅包含一个导致分支的叔CH结构部分。尽管已知聚(甲基)丙烯酸酯具有较高支化数,但它们在润滑剂中的用途和效果尚不清楚。

[0013] WO 2009/124979 A1描述了具有支化C17烷基的醇混合物的合成方法。

[0014] Macromol.Chem.Phys.2014,215,1192描述了聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯均聚物的聚合和表征。

[0015] 具有高分子量和非常好的粘度指数改进剂性能以及增强的剪切稳定性的PMA将是

有益的,因为需要较少材料来达到规定中的要求。

[0016] 本发明提供具有高剪切稳定性的高分子量聚(甲基)丙烯酸酯共聚物。本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物由支化C17甲基丙烯酸酯共聚单体单元形成。尽管分支仅包含存在于相对长烷基链中的短侧烷基结构部分,并且因此不会预期该包含支化C17甲基丙烯酸酯共聚单体单元的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物具有较高剪切稳定性,但令人惊讶地显著改进了本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的剪切稳定性。此外,由具有支化C17甲基丙烯酸酯而非线性类似物的聚合物制成的配制剂的粘度指数提高了配制剂的粘度指数。

[0017] 无机或合成润滑油配制剂中聚合物组分的粘度取决于分子量。例如,通常通过提高聚合物组分的分子量而改进粘度指数。另一方面,较高的分子量具有剪切稳定性降低的缺点。因此,希望制备可改进润滑油组合物的粘度指数,同时也获得优异的剪切稳定性的聚合物组分。

[0018] 本发明的目的是制备聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,其能够在低温和高温下为润滑油组合物提供有利的流变改进性能(包括高粘度指数和优异剪切稳定性)。

[0019] 该目的通过共聚(甲基)丙烯酸支化C17烷基酯(C17MA)与所选择的直链或支化共聚单体来实现。

[0020] 因此,在一个实施方案中,本发明涉及聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,其可通过聚合包含以下物质的混合物而获得

[0021] (A) (甲基)丙烯酸C17烷基酯,其中C17烷基链以平均支化度(异构指数(iso-index))为2.0-4.0,优选2.8-3.7支化,

[0022] (B) 甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯酸甲酯,和

[0023] (C) 具有直链或支化C2-30烷基链的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯。

[0024] 在本发明的一个优选实施方案中,共聚物的重均分子量 M_w 根据DIN 55672-1测定为10,000-800,000g/mol,优选100,000-750,000g/mol,更优选300,000-700,000g/mol,最优选300,000-700,000g/mol。

[0025] 在本发明的另一优选实施方案中,基于聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量,共聚单体(A)的量为10-80重量%,优选25-60重量%,更优选30-50重量%,最优选35-45重量%。

[0026] 在本发明的另一优选实施方案中,基于聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量,共聚单体(B)的量为5-40重量%,优选10-35重量%,更优选15-35重量%,最优选15-30重量%。

[0027] 在本发明的另一优选实施方案中,基于聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量,共聚单体(C)的量为15-80重量%,优选25-70重量%,更优选30-70重量%,最优选35-70重量%。

[0028] 在本发明的另一优选实施方案中,共聚单体(C)为具有直链或支化C2-C30烷基链的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯,所述烷基链的平均支化度为1.0,其选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2-丙基庚基、壬基、癸基、硬脂基、月桂基、十八烷基、十七烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基和山萘基。

[0029] 本发明的另一实施方案涉及一种用于润滑油的浓缩组合物,其包含:

[0030] (i) 稀释剂,和

[0031] (ii) 30-70重量%的本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物。

- [0032] 本发明的另一实施方案涉及一种润滑油组合物,其包含:
- [0033] (a) 基础油,
- [0034] (b) 本发明的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,和
- [0035] (c) 添加剂。
- [0036] 本发明的另一实施方案涉及一种润滑油组合物,其包含
- [0037] -0.1-30重量%的如本文所定义的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,
- [0038] -70-99.9重量%的基础油,和
- [0039] -0.05-20重量%的添加剂,
- [0040] 更优选地,
- [0041] -0.5-25.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,
- [0042] -75-99.0重量%的基础油,和
- [0043] -0.1-15重量%的添加剂;
- [0044] 甚至更优选地,
- [0045] -1.0-15.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,
- [0046] -80.0-95.0重量%的基础油,和
- [0047] -0.5-15.0重量%的添加剂;
- [0048] 最优选地,
- [0049] -1.5-10.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,
- [0050] -85.0-90.0重量%的基础油,和
- [0051] -1.0-15.0重量%的添加剂;
- [0052] 特别是,
- [0053] -2.0-7.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,
- [0054] -85.0-90.0重量%的基础油,和
- [0055] -5.0-15.0重量%的添加剂。
- [0056] 在润滑油组合物的另一优选实施方案中,该组合物包含至少一种选自抗氧化剂、氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、摩擦改性剂、金属钝化剂、防锈剂、消泡剂、粘度指数增强剂、额外倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、极压剂和/或抗磨剂的添加剂。
- [0057] 在润滑油组合物的另一优选实施方案中,该组合物具有根据ASTM D7109 (30个通程) 测量和通过ASTM D6022计算小于50,优选小于48,更优选41-47,甚至更优选42-46的剪切稳定性指数。
- [0058] 在润滑油组合物的另一优选实施方案中,该组合物在100℃下的高温高剪切运动粘度根据ASTM D5481 (多孔毛细管 (Multicell Capillary) 测量为至少4.00至6.00mPas,优选至少4.50至5.85mPas,更优选至少5.00至5.75mPas,甚至更优选至少5.20至5.70mPas,最优选至少5.40至5.65mPas,在150℃下的高温高剪切粘度根据ASTM D5481 (多孔毛细管) 测量为2.50-2.70mPas,优选2.55-2.65mPas。
- [0059] 在润滑油组合物的另一优选实施方案中,该组合物的粘度指数 (VI) 根据ASTM D2270测量为至少180,优选至少190,更优选至少200,甚至更优选205-220,最优选208-215。
- [0060] 本发明的另一实施方案涉及润滑油组合物在自动变速器流体、手动变速器流体、水力流体、润滑脂、齿轮流体、金属加工流体、曲轴箱机油或减震器流体中的用途。

[0061] 本发明的另一实施方案涉及一种用于改进润滑油组合物的剪切稳定性的方法,其中所述方法包括向基础油和任选的添加剂中加入本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的步骤。

[0062] 本发明的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物包含共聚单体(A),其为(甲基)丙烯酸C17烷基酯。(甲基)丙烯酸C17烷基酯优选为(甲基)丙烯酸支化烷基酯。

[0063] 共聚单体(A)以基于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量为5-80重量%,更优选8-70重量%,甚至更优选8-60重量%,最优选8-50重量%,特别是9-50重量%的量存在于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物中。

[0064] (甲基)丙烯酸C17烷基酯共聚单体(A)中的C17烷基链的平均支化度(异构指数)为2.0-4.0,优选2.8-3.7,更优选2.9-3.6,甚至更优选3.0-3.5,最优选3.05-3.40,特别是3.08-3.20。

[0065] (甲基)丙烯酸C17烷基酯的平均支化度(异构指数)对于本发明是必需的,因为不太高的平均支化度对于(甲基)丙烯酸C17烷基酯作为共聚单体(A)在本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物中的用途以及这些共聚物在润滑油组合中改变流变性的用途是重要的。

[0066] 在本发明的上下文中,平均支化度一般定义为醇分子中的甲基数减去1。平均支化度是样品分子的支化度的统计平均值。

[0067] 平均支化度可通过¹H-NMR光谱如下测定:为此,首先将醇或醇混合物(例如C17醇或C17醇混合物)的样品用三氯乙酰基异氰酸酯(TAI)衍生。这将C17醇转化为氨基甲酸酯。

[0068] 以这种方式酯化的伯醇的信号位于 $\delta = 4.7-4.0$ ppm,酯化仲醇(如果存在的话)的信号位于5ppm,并且样品中存在的水与TAI反应而产生氨基甲酸。所有甲基、亚甲基和次甲基质子位于2.4-0.4ppm的范围。信号<1ppm归属于甲基。由如此获得的光谱,可以如下计算出平均支化度(异构指数):

[0069] 异构指数 = $(F(\text{CH}_3) / 3) / (F(\text{CH}_2\text{OH}) / 2) - 1$

[0070] 其中F(CH₃)是对应于甲基质子的信号面积,F(CH₂OH)是CH₂OH基团中亚甲基质子的信号面积。

[0071] 用于制备本发明(甲基)丙烯酸C17烷基酯的C17醇混合物优选具有基于C17醇混合物的总重量为至少95重量%,更优选至少98重量%,特别是至少99重量%的具有17个碳原子的醇含量。C17醇混合物尤其是基本上(即多于99.5重量%,尤其是多于99.9重量%的程度)由具有17个碳原子的醇组成的混合物。

[0072] 为了制备该类C17醇混合物,在此参考WO 2009/124979 A1和WO 2011/064190 A1以及其中引用的文献。这些申请通过引用并入本文,特别是关于制备支化C17醇和测定这些分子中的平均支化度的方法。

[0073] WO 2011/064190 A1进一步公开了将支化C17醇转化为相应的(甲基)丙烯酸C17烷基酯。WO 2011/064190 A1用于获得(甲基)丙烯酸支化C17烷基酯的这些程序也通过引用并入本文。

[0074] C17醇混合物具有至少95重量%的高纯度和2.8-3.7的平均支化度。因此,制备(甲基)丙烯酸酯的本发明方法因此同样提供高纯度的(甲基)丙烯酸C17烷基酯。迄今为止可市购得到的(甲基)丙烯酸C17烷基酯通常是(甲基)丙烯酸C16和C18烷基酯的混合物。因此,不同批料中的混合和异构体比例可能不同。迄今为止,这对所得(共)聚合物的性能具有不利影响。

[0075] 因此,在上下文中特别有利的特征是通过根据WO 2009/124979 A1和WO 2011/064190 A1的方法制备的C17醇混合物的(甲基)丙烯酸酯的低凝固点。由于该高纯度和恒定的支化度,凝固点(在大气压下)优选低于0℃,更优选低于-20℃,甚至更优选低于-40℃。

[0076] 进一步有利的是根据WO 2009/124979 A1和WO 2011/064190 A1的方法,因为获得了高酯化度并且实现了高产率。此外,在酯化或后处理过程中不发生显著的聚合物形成,并且最终产物基本上无色。

[0077] 本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的共聚单体(B)是(甲基)丙烯酸甲酯共聚单体。即共聚单体(B)是甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯或其混合物。

[0078] 共聚单体(B)以基于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量为5-40重量%,更优选10-35重量%,甚至更优选15-35重量%,最优选20-35重量%的量存在于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物中。

[0079] 本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的共聚单体(C)选自具有直链或支化C2-C30烷基链,优选直链或支化C2-C22烷基链,或者更优选直链或支化的C2-C18烷基链的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯。

[0080] 共聚单体(C)可以优选为具有直链或支化C2-C30烷基链以及如下定义的直链或支化C2-C30烷基链的直链、交联型或支化共聚单体。更优选地,共聚单体(C)是直链或支化的(支化度为1.0)。

[0081] 交联型共聚单体是一种多官能共聚单体,它可以在共价连接聚合物链时形成交联共聚物。

[0082] 共聚单体(C)通常为具有直链或支化C2-C30烷基链的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯,其中直链或支化C2-C30烷基链具有1.0的平均支化度,并且其中C2-C30烷基链选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2-丙基庚基、壬基、癸基、硬脂基、月桂基、十八烷基、十七烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十六烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基和山萘基。

[0083] 尤其优选作为共聚单体(C)的是硬脂基和/或月桂基(甲基)丙烯酸酯共聚单体,特别是在共聚单体(B)为甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯酸甲酯的情况下。

[0084] 共聚单体(C)以基于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量为20-80重量%,更优选25-70重量%,甚至更优选30-70重量%,最优选35-70重量%的量存在于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物中。

[0085] 在本发明的另一非常优选的实施方案中,本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物优选包含5-80重量%的量的共聚单体(A),5-40重量%的量的共聚单体(B)和20-80重量%的量的共聚单体(C)。

[0086] 在本发明的再一非常优选的实施方案中,本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物优选包含8-70重量%的量的共聚单体(A),10-35重量%的量的共聚单体(B)和30-70重量%的量的共聚单体(C)。

[0087] 在本发明的又一非常优选的实施方案中,本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物优选包含8-60重量%的量的共聚单体(A),15-35重量%的量的共聚单体(B)和35-70重量%的量的共聚单体(C)。

[0088] 使用羟基、环氧基和/或氨基官能的(甲基)丙烯酸酯单体以及其他官能改性的(甲基)丙烯酸酯单体通常也是可能的,但是更优选不具有其他官能团(例如羟基、环氧基和/或氨基官能团等)的纯丙烯酸烷基酯作为共聚单体(A)、(B)和(C)。

[0089] 任选地,除了基本共聚单体(A)、(B)和(C)之外,作为其他共聚单体,至多50重量%,优选至多20重量%,更优选至多10重量%,甚至更优选至多5重量%,最优选至多2重量%的以示例方式列出的以下单体可以用于本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物:乙烯基芳族化合物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯或对(叔丁基)苯乙烯;丙烯酸和甲基丙烯酸;丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;马来酸及其酰亚胺和C1-C10烷基酯;富马酸及其酰亚胺和C1-C10烷基酯;衣康酸及其酰亚胺及其C1-C10烷基酯;丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0090] 另一方面,就除了共聚单体(A)、(B)和(C)外不存在其他共聚单体而言,更优选本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物仅由共聚单体(A)、(B)和(C)组成。

[0091] 通过使用聚苯乙烯标样的GPC分析测得的分子量分布优选小于5.0,通常为2.0-4.5,优选3.0-4.4,更优选3.1-4.3。

[0092] 通过使用聚甲基丙烯酸甲酯标样的GPC测定分子量。因此测定的平均分子量相对于标准而言不是绝对的。

[0093] 自由基聚合的常规方法可用于制备本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物。相应甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合可以在各种条件下,包括本体聚合、溶液聚合(通常在有机溶剂,优选矿物油中)进行。

[0094] 在溶液聚合中,反应混合物包含稀释剂,待聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,聚合引发剂和通常的链转移剂以及任选的交联剂。

[0095] 稀释剂可以是任何惰性烃。总单体的浓度可以在30-90%的范围内。本文所用“总单体加料”是指初始(即未反应)反应混合物中所有单体的组合量。

[0096] 在通过自由基聚合制备本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物时,甲基丙烯酸烷基酯单体可以同时或依次聚合,或者可以随着时间将单体供入反应器中。例如,可将(甲基)丙烯酸C1、C2-C30(优选C2-C18)烷基酯单体和(甲基)丙烯酸支化C17烷基酯单体组分的共混物随着时间连同引发剂进料一起供入反应容器中。

[0097] 合适的聚合引发剂包括在加热时解离以产生自由基的引发剂,例如过氧化物化合物如过氧化苯甲酰基、过苯甲酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯和氢过氧化枯烯;以及偶氮化合物如偶氮异丁腈和2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。混合物相对于总单体混合物包含0.001-5.0重量%的引发剂。例如,预期0.02-4.0重量%,0.02-3.5重量%。通常使用0.02-2.0重量%。

[0098] 合适的链转移剂包括本领域常规的那些,例如硫醇和醇。例如,十三烷基硫醇、十二烷基硫醇和乙基硫醇以及双官能硫醇如己烷二硫醇可以用作链转移剂。待使用的链转移剂的量的选择基于待合成的聚合物的所需分子量以及聚合物的所需剪切稳定性水平,即如果期望较具剪切稳定的聚合物,则可以将较多的链转移剂加入反应混合物中。链转移剂相对于单体混合物以0.001-3重量%的量加入反应混合物或单体进料中。

[0099] 作为举例而非限制,将所有组分装入配有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中,并在氮气保护下在搅拌下加热至50-125°C的温度并保持0.5-15小时以进行聚合反应。

[0100] 获得本发明共聚物在稀释剂中的粘稠溶液作为上述方法的产物。

[0101] 本发明还涉及本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的浓缩物组合物。

[0102] 浓缩物组合物优选意欲用于润滑油中。浓缩物组合物可以通过加入至少一种稀释剂,并且任选地通过加入其他添加剂而稀释,由此由本发明浓缩物组合物获得润滑油组合物。一种优选的稀释剂是基础油。

[0103] 聚(甲基)丙烯酸酯共聚物在浓缩物组合物中的量通常基于浓缩物组合物的总重量为20-95重量%,优选25-85重量%,更优选30-75重量%,最优选30-70重量%。

[0104] 因此,为了形成本发明润滑油,将基础油以常规方式(即通过提供本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物以及将其加入具有其他任选添加剂的基础油中)而用本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物处理或混合,以提供具有所需技术规格和所需组分浓度的润滑油组合物。

[0105] 在一个特别优选的实施方案中,本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物以共聚物在稀释剂中的相对浓溶液形式加入基础油中。稀释油可以是适合用作基础油的下述任何油。

[0106] 本发明还涉及包含本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物组合物的润滑油组合物。

[0107] 润滑油组合物包含以下组分:

[0108] (a) 至少一种基础油组分,

[0109] (b) 如本文所定义的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物,和

[0110] (c) 其他添加剂。

[0111] 本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物、基础油组分和任选的添加剂在润滑油组合物中的量通常如下:

[0112] 在最通用的实施方案中,量为0.1-30重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物、70-99.9重量%的基础油和0.05-10重量%的添加剂。

[0113] 优选地,量为0.5-25.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物、75-99.0重量%的基础油和0.1-20重量%的添加剂。

[0114] 更优选地,量为1.0-15.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物、80.0-95.0重量%的基础油和0.5-15.0重量%的添加剂。

[0115] 最优选地,量为1.5-10.0重量%的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物、85.0-90.0重量%的基础油和0.8-15.0重量%的添加剂。

[0116] 在本发明润滑油组合物中,基础油组分与本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的重量比通常为10-1000,更优选20-500,甚至更优选25-200,最优选30-150。

[0117] 在本发明的另一优选实施方案中,润滑油组合物包含每100重量基础流体0.1-10.0重量份,优选0.2-5.0重量份,更优选0.5-3.0重量份的纯共聚物(即排除稀释剂基础油)。当然优选剂量取决于基础油。

[0118] 本发明润滑油组合物包括至少一种添加剂,其优选选自抗氧化剂、氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、摩擦改性剂、金属钝化剂、防锈剂、消泡剂、粘度指数增强剂、额外倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、其他极压剂和/或抗磨剂。下面更详细地描述更优选的添加剂。

[0119] 本发明润滑油组合物的特征在于基于D7109 European Diesel Injector (30个通程)的剪切稳定性指数以及根据ASTM D6022计算润滑剂组合物的剪切稳定性指数 (SSI) 测量的高剪切稳定性。基于D7109 (30个通程) 和通过ASTM D6022的SSI计算,本发明的SSI通常小于50,优选小于46,更优选小于42。

[0120] 额外地或替换地,本发明润滑油组合物的特征在于通过在100°C和150°C下的HTHS

粘度测量的所谓的高温高剪切 (HTHS) 粘度稳定性。本发明润滑油组合物具有的根据 ASTM D5481 (多孔毛细管) 测量在 100°C 下的高温高剪切粘度通常为至少 4.00–6.00mPas, 优选至少 4.50–5.85mPas, 更优选至少 5.00–5.75mPas, 甚至更优选至少 5.20–5.70mPas, 最优选至少 5.40–5.65mPas 和/或根据 ASTM D5481 (多孔毛细管) 测量在 150°C 下的高温高剪切粘度通常为 2.50–2.70mPas, 优选 2.55–2.65mPas。

[0121] 额外地或替换地, 本发明润滑油组合物还显示出通过 ASTM D2270 测量的高粘度指数 (VI)。本发明润滑油组合物的优选粘度指数值为至少 180, 优选至少 190, 更优选至少 200, 甚至更优选 205–220, 最优选 208–215。

[0122] 额外地或替换地, 本发明润滑油组合物的处理速率优选可以在一些选定的实施方案中为 1.0–30.0 重量%, 优选 2.0–25.0 重量%, 更优选 2.5–15.0 重量%, 最优选 3.0–5.0 重量%。

[0123] 最后, 除上述性能特征之外或作为替代, 本发明润滑油组合物显示根据 ASTM D445 测量的在 100°C 下的运动粘度为 6.9–9.3mm²/s (cSt), 7.2–9.2mm²/s (cSt), 更优选 7.5–9.1mm²/s, 甚至更优选 7.8–9.0mm²/s, 最优选 8.0–8.8mm²/s。

[0124] 总之, 润滑油组合物在低温和高温以及经受高剪切应力时提供优异的粘度特性。

[0125] 预期用于本发明润滑油组合物的优选基础油包括矿物油、聚- α -烯烃合成油及其混合物。合适的基础油还包括通过合成蜡和疏松石蜡的异构化获得的基础油料, 以及通过加氢裂化 (而非溶剂萃取) 原油的芳族和极性组分而产生的基础油料。通常, 矿物油和合成基础油各自在 100°C 下的运动粘度为 1–40mm²/s, 但典型的应用要求每种油在 100°C 下具有 1–10mm²/s 的粘度。

[0126] 可用于本发明的矿物油包括所有常见的矿物油基础油料。这将包括在化学结构中为环烷烃、链烷烃或芳族化合物的油。环烷油由环形式排列的亚甲基组成, 其中环上连接有链烷烃侧链。倾点通常低于石蜡油的倾点。石蜡油包含饱和的直链或支化烃。高分子量的直链烷烃提高了油的倾点, 并且通常通过脱蜡而移除。芳族油是具有半不饱和特性的封闭碳环的烃, 并且可能具有连接的侧链。这种油比石蜡油和环烷油更容易降解, 而导致腐蚀性副产物。

[0127] 实际上, 基础油料通常包含一种化学组合物, 其包含全部三种 (链烷烃、环烷烃和芳香烃) 的一部分。有关基础油料的类型的论述, 参见 *Motor Oils and Engine Lubrication* by A.Schilling, Scientific Publications, 1968, 第 2.2–2.5 节。

[0128] 聚 (甲基) 丙烯酸酯共聚物可以用于链烷烃、环烷烃和芳族类型的油中。例如, 聚 (甲基) 丙烯酸酯共聚物可用于 I–V 类基础油。这些类是本领域技术人员熟知的。此外, 聚 (甲基) 丙烯酸酯共聚物可以用于天然气制油 (gas to liquid oil) 中。

[0129] 天然气制油 (GTL) 在本领域中是熟知的。气态来源包括宽范围的材料, 例如天然气、甲烷、C1–C3 烷烃、填埋气体等。该类气体可以通过天然气制油 (GTL) 工艺 (例如美国专利 No. 6, 497, 812 中描述的工艺) 转化为适合用作润滑基础油的液体烃产品, 其公开内容通过引用并入本文。

[0130] 衍生自气态来源的基础油 (以下称为“GTL 基础油”) 通常具有大于 130 的粘度指数, 小于 0.3 重量% 的硫含量, 包含大于 90 重量% 的饱和烃 (异烷烃), 通常 95–100 重量% 的支化脂族烃, 具有低于 -15°C 至 -20°C 的倾点。

[0131] GTL基础油可以更常规基础油如由与API规定的I-V类混合。例如,润滑剂组合物的基础油组分可以包含1-100重量%的GTL基础油。

[0132] 因此,润滑油组合物可以至少部分衍生自气态来源并包含本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物作为倾点下降剂。

[0133] 油可以通过使用酸、碱和粘土或其他试剂如氯化铝的常规方法来精制,或者它们可以是例如通过用溶剂如苯酚、二氧化硫、糠醛、二氯二乙基醚等溶剂萃取而制备的萃取油。可以将它们加氢处理或加氢精制,通过冷却或催化脱蜡工艺脱蜡,或者加氢裂化。矿物油可以由天然原油来源生产,或者由异构化蜡材料或其他精炼过程的残渣组成。优选的合成油是 α -烯烃的低聚物,特别是1-癸烯的低聚物,也称为聚 α -烯烃或PAO。

[0134] 基础油可以衍生自精制的、再精制的油或其混合物。未精制的油直接获自天然来源或合成来源(例如,煤、页岩或焦油砂沥青),而无需进一步纯化或处理。未精制油的实例包括直接从蒸馏操作获得的页岩油,直接从蒸馏获得的石油润滑油或直接从酯化工艺获得的酯油,然后将其各自不经进一步处理而使用。精制油类似于未精制油,不同之处在于精制油已经在个或多个纯化步骤中处理以改进一种或多种性能。合适的纯化技术包括蒸馏、加氢处理、脱蜡、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤,所有这些对本领域技术人员是已知的。再精制油通过在类似于用来获得精制油那些的工艺中处理用过油而获得。这些重精制油也称为回收油或再加工油,并且通常通过用于移除废添加剂和油分解产物的技术额外加工。

[0135] 任选的常规油添加剂

[0136] 向本发明润滑油组合物中加入至少一种额外常规油添加剂是可能的,但在每种情况下都不是强制性的。所述润滑剂组合物,例如润滑脂、齿轮流体、金属加工流体和水力流体可额外包含为了进一步改进其基本性能而添加的其他添加剂。

[0137] 该类添加剂包括:其他抗氧化剂或氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、摩擦改性剂、金属钝化剂、防锈剂、消泡剂、粘度指数增强剂、额外倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、其他极压剂和/或抗磨剂。

[0138] 该类添加剂对它们中每一种而言以常规用量存在,其在每种情况基于润滑油组合物的总重量为0.01-10.0重量%,优选0.05-3.0重量%,更优选0.1-1.0重量%。其他添加剂的实例如下:

[0139] 1. 酚类抗氧化剂的实例:

[0140] 1.1. 烷基化单酚:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、直链壬基苯酚或在侧链上支化的壬基苯酚如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)-苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)-苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)-苯酚及其混合物;

[0141] 1.2. 烷硫基甲基苯酚:2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚、2,6-双十二烷基硫甲基-4-壬基苯酚;

[0142] 1.3. 氢醌和烷基化氢醌:2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-

二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯;

[0143] 1.4. 生育酚: α -、 β -、 γ -或 δ -生育酚及其混合物(例如维生素E);

[0144] 1.5. 羟基化硫代二苯醚: 2,2'-硫代-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代-双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代-双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代-双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代-双(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基-苯基)二硫化物;

[0145] 1.6. 亚烷基双酚: 2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基-双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基-双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷;

[0146] 1.7.0-、N-和S-苄基化合物: 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基-巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯;

[0147] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯: 2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸双十八烷基酯、2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸双十八烷基酯、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双十二烷基巯基乙基酯、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二[4-(1,1,3,3-四甲基-丁基)-苄基]酯;

[0148] 1.9. 羟基苄基芳族化合物: 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0149] 1.10. 三嗪化合物: 2,4-双辛基巯基-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基-巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯;

[0150] 1.11. 酰基氨基酚:4-羟基月桂酰替苯胺、4-羟基硬脂酰替苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-氨基甲酸辛酯;

[0151] 1.12. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与以下醇的酯:多元醇如1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酸二酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;

[0152] 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸、 γ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与以下醇的酯:一元或多元醇如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双羟乙基草酸二酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;

[0153] 1.14. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺:N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼;

[0154] 1.15. 抗坏血酸(维生素C);

[0155] 1.16. 胺类抗氧化剂:N,N'-二异丙基对苯二胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二叔丁基对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺、N,N'-二(萘-2-基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯磺酰氨基)-二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰氨基苯酚、4-壬酰氨基苯酚、4-十二烷酰氨基苯酚、4-十八烷酰氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-二(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘胺、单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物、单和二烷基化壬基二苯基胺的混合物、单和二烷基化十二烷基二苯基胺的混合物、单和二烷基化异丙基/异己基二苯基胺的混合物、单和二烷基化叔丁基二苯基胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单和二烷基化叔丁基/叔辛基-吩噻嗪的混合物、单和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

[0156] 2. 其他抗氧化剂的实例:脂族或芳族亚磷酸酯、硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯或二硫代氨基甲酸的盐、2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,11-三硫胺基癸烷(thiamidecane)和2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫代十六烷。

[0157] 3. 金属钝化剂的实例。例如用于铜:

[0158] 3.1. 苯并三唑及其衍生物:2-巯基苯并三唑、2,5-二巯基苯并三唑、4-或5-烷基苯并三唑(例如甲苯三唑(tolutriazole))及其衍生物、4,5,6,7-四氢苯并三唑、5,5'-亚甲基

双苯并三唑;苯并三唑或甲苯三唑的曼尼希碱如1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]甲苯三唑和1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]苯并三唑;烷氧基烷基苯并三唑如(1-壬氧基-甲基)苯并三唑、1-(1-丁氧基乙基)-苯并三唑和1-(1-环己基氧基丁基)-甲苯三唑;

[0159] 3.2. 1,2,4-三唑及其衍生物:3-烷基-(或-芳基)1,2,4-三唑、1,2,4-三唑的曼尼希碱如1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]-1,2,4-三唑;烷氧基烷基-1,2,4-三唑如1-(1-丁氧基乙基)-1,2,4-三唑;酰化的3-氨基-1,2,4-三唑;

[0160] 3.3. 咪唑衍生物:4,4'-亚甲基-双(2-十一烷基-5-甲基)咪唑和双[(N-甲基)咪唑-2-基]甲醇-辛基醚;

[0161] 3.4. 含硫杂环化合物:2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巯基苯并噻二唑及其衍生物;3,5-双[二(2-乙基己基)氨基甲基]-1,3,4-噻二唑啉-2-酮;

[0162] 3.5. 氨基化合物:亚水杨基亚丙基二胺、水杨基氨基胍及其盐。

[0163] 4. 防锈剂的实例:

[0164] 4.1. 有机酸、它们的酯、金属盐、胺盐和酸酐:烷基和链烯基琥珀酸及其与醇、二醇或羟基羧酸的偏酯、烷基和链烯基琥珀酸的偏酰胺、4-壬基苯氧基乙酸、烷氧基-和烷氧基乙氧基-羧酸如十二烷氧基乙酸、十二烷氧基(乙氧基)乙酸及其胺盐以及N-油酰肌氨酸、脱水山梨糖醇单油酸酯、环烷酸铅、链烯基琥珀酸酐如十二碳烯基琥珀酸酐、2-(2-羧乙基)-1-十二烷基-3-甲基甘油及其盐(尤其是其钠盐和三乙醇胺盐)。

[0165] 4.2. 含氮化合物:

[0166] 4.2.1. 有机和无机酸的叔脂族或脂环族胺和胺盐,例如油溶性烷基铵羧酸盐和1-[N,N-双(2-羟乙基)氨基]-3-(4-壬基苯氧基)丙-2-醇;

[0167] 4.2.2. 杂环化合物:取代的咪唑啉和咪唑啉如2-十七碳烯基-1-(2-羟乙基)-咪唑啉;

[0168] 4.2.3. 含硫化合物:二壬基萘磺酸钡、石油磺酸钙、烷硫基取代的脂族羧酸、脂族2-磺基羧酸的酯及其盐。

[0169] 5. 额外粘度指数增强剂的实例:聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、含氮聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丁烯、聚异丁烯、烯烃共聚物如乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、水合苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯/丙烯酸酯共聚物和聚醚。也具有分散剂和/或抗氧化剂性能的多功能粘度改进剂是已知的,并且除了本发明产物之外还可以任选地使用。

[0170] 6. 倾点下降剂的实例:聚甲基丙烯酸酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、烷基聚苯乙烯、富马酸酯共聚物、烷基化萘衍生物。

[0171] 7. 分散剂/表面活性剂的实例:聚丁烯基琥珀酸酰胺或酰亚胺、聚丁烯基膦酸衍生物、碱性镁、钙和钡的磺酸盐和酚盐。

[0172] 8. 极压和抗磨添加剂的实例:含硫和卤素的化合物如氯化石蜡、硫化烯烃或植物油(大豆油、菜油)、烷基或芳基二或三硫化物、苯并三唑或其衍生物如双(2-乙基己基)氨基甲基甲苯三唑、二硫代氨基甲酸酯如亚甲基双二丁基二硫代氨基甲酸酯、2-巯基苯并三唑的衍生物如1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]-2-巯基-1H-1,3-苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的衍生物如2,5-双(叔壬基二硫代)-1,3,4-噻二唑。

[0173] 9. 摩擦系数降低剂的实例:猪油、油酸、牛脂、菜油、硫化脂肪、酰胺、胺。EP-A-0

565 487中给出了其他实例。

[0174] 10.用于水/油金属加工流体和水力流体的特殊添加剂的实例:乳化剂:石油磺酸盐、胺如聚氧乙基化脂肪胺、非离子表面活性物质;缓冲剂:如链烷醇胺;杀生物剂:三嗪、噻唑啉酮、三硝基甲烷、吗啉、巯基吡啶钠;加工速度改进剂:磷酸钙和钡。

[0175] 本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物可用作润滑油组合物中的粘度指数改进剂,并可与基础油和至少一种上述添加剂混合以形成所需润滑油组合物。也可以首先制备包含所需添加剂谱的浓缩物或所谓的“添加剂包”,然后可以使其稀释以得到预期润滑油组合物的工作浓度。

[0176] 包含本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的润滑油组合物可用于许多不同的应用,包括自动变速器流体、手动变速器流体、水力流体、润滑脂、齿轮流体、金属加工流体、曲轴箱发动机油应用和/或减震器流体。

[0177] 本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物可用于制备具有特定技术性能特征的润滑油组合物。

[0178] 最重要地,本发明润滑油组合物在低温和高温下的流变曲线(包括在宽温度范围内的运动粘度的温度依赖性)是优异的,如可由不同温度下测量运动粘度、粘度指数和冷启动模拟器(CCS)测试得到。

[0179] 此外,值得注意的是同时本发明润滑油组合物的剪切稳定性也非常好,如剪切稳定性指数和通常用于表征润滑油剪切稳定性的其他工业参数如在升高的温度下(例如在100°C或150°C下)的高温高剪切(HTHS)粘度所表明的。

[0180] 总之,本发明润滑油组合物的温度依赖性粘度曲线与高剪切稳定性的组合表现出润滑油组合物的不寻常的性能特征谱,因为这些作用通常对彼此具有不利影响。

[0181] 聚(甲基)丙烯酸酯共聚物还具有其他优点,即减少量的抗氧化剂添加剂需要包含在本发明润滑油组合物中以最终具有良好的氧化稳定性。

[0182] 因此,本发明润滑油组合物通常能够甚至改进发动机的燃料经济性。

[0183] 本发明还涉及一种用于改进润滑油组合物的剪切稳定性的方法,其中所述方法包括提供本发明聚(甲基)丙烯酸酯共聚物并将其加入基础油和任选的添加剂以形成具有改进剪切稳定性的润滑油组合物的步骤。

实施例

[0184] 1.方法

[0185] 根据DIN 55672-1,使用聚苯乙烯标样基于GPC测量来测定聚合物的相对重均分子量和分子量分布。

[0186] 根据ASTM D445测定100°C下的运动粘度。

[0187] 根据ASTM D5481测定分别在100°C和150°C下的高温高剪切粘度(HTHS)。

[0188] 根据ASTM D2270测定粘度指数(VI)。

[0189] 基于根据ASTM D7109(30个通程)测量的剪切稳定性指数(SSI)和通过ASTM方法D6022计算剪切稳定性指数(SSI)来测定剪切稳定性。

[0190] 2.甲基丙烯酸酯的聚合

[0191] 将54g支化度为3.1的甲基丙烯酸支化C17烷基酯(C17MA)(如WO 09/124979A1中所

述制备和测定), 45g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 81g 甲基丙烯酸直链硬脂基酯 (SMA) 和 242mg 十二烷基硫醇 (作为 10% Nexbase®3030 溶液) 在 1 升四颈烧瓶中在 325g 来自 Neste Oil 的 Nexbase®3030 基础油中混合。将混合物加热至 95°C, 得到无色澄清溶液。制备 0.13g 过辛酸叔丁酯在 6g Nexbase 3030 中的溶液, 并以 0.0413ml/min 的速率连续供入烧瓶中。在 3 小时后, 在 30 分钟内将 1,486ml 该溶液供入产物混合物中。将制得聚合物溶液在没有任何其他引发剂进料下在 95°C 下搅拌 90 分钟。使溶液冷却至室温而形成无色粘稠液体。

[0192] 使用布氏粘度计在 100°C (KV100) 下测定 557.3mm²/s (cSt) 的运动粘度。

[0193] GPC 分析 (聚苯乙烯标样): 检测器: DRI Agilent 1100 UV Agilent 1100 VWD [254nm], 洗脱液: 四氢呋喃+0.1% 三氟乙酸洗脱液, 流速: 1ml/min, 浓度: 2mg/ml, 柱: PLgel MIXED-B

[0194] $M_n = 128000 \text{g/mol}$, $M_w = 384000 \text{g/mol}$, $PDI = 3.0$;

[0195] 如上制备包含 C17MA、MMA 和 SMA 的聚合物, 其具有不同的 C17MA 和 SMA 含量、过辛酸叔丁酯和十二烷基硫醇的量。将反应温度、溶剂和聚合物浓度保持恒定。测量 100°C 下的溶液的粘度 (KV100), 并通过 GPC 分析聚合物。所得聚合物的特性总结在表 1 和表 2 中。

[0196] 表 1:

聚合物 #	C17M A/[g]	MM A/[g]	SMA/[g]	KV100/[mm ² /s]	M _w [g/mol]	PDI
P1	45	45	90	1020	490 000	3.3
P2	18	45	117	2008	680 000	3.6
P3*	0	45	135	1930	511000	3.7

[0198] *=在本发明的范围之外

[0199] 表 2:

[0200]

聚合物 #	C17MA/[g]	MMA/[g]	SMA/[g]	KV100 [mm ² /s]	M _w [g/mol]	PDI
P4	63	45	72	1302	429 000	4.2
P5	63	45	72	1659	475 000	4.3
P6	36	45	99	626	407 000	3.1
P7	36	45	99	1023	536 000	3.3

[0201] 3. 机油共混物的制备

[0202] 使用如上制备的共聚物 P1-P7 来获得润滑油组合物 B1-B7。

[0203] 作为润滑油组合物 B1-B7 中的基础油组分, 添加 III 类基础油。作为其他可市购购客车机油添加剂包括包装 Infineum V 534。

[0204] 共混物 B1-B7 中各组分的量如下:

[0205] -共聚物P1-P7:3.5-5.0重量%

[0206] -基础油组分:81.9-83.4重量%

[0207] -添加剂:13.1重量%

[0208] 测量润滑油组合物B1-B7的流变行为和其他性能特征。表3显示PMA聚合物中C17MA含量的增加使SSI降低,并且提高了聚合物和相应配制剂的剪切稳定性。表4显示具有较高C17MA含量和相当分子量的聚合物在油配制剂中导致较高的VI。

[0209] 表3:

[0210]

共混物 #		处理速率 [重量%]	KV100 [mm ² /s] (共混物)	HTHS150 [mPas]	HTHS100 [mPas]	SSI (30) [-]
B1*	P1	3.85	8.25	2.63	5.54	40
B2	P2	3.5	8.47	2.64	5.46	44
B3	P3	4.0	8.72	2.62	5.58	45

[0211] *=在本发明的范围之外

[0212] 表4:

[0213]

共混物#		处理速率 [重量%]	KV100 [mm ² /s] (共混物)	HTHS150 [mPas]	HTHS100 [mPas]	VI
B4	P4	4.0	8.58	2.63	5.59	210
B5	P5	4.2	8.72	2.64	5.59	213
B6	P6	4.5	8.17	2.63	5.52	202
B7	P7	4.0	8.64	2.59	5.46	208

[0214] 4.支化度为1的Guerbet 20甲基丙烯酸酯的聚合:

[0215] 将135g支化度为1的甲基丙烯酸支化C20烷基酯(C20MA)、45g的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和60mg十二烷基硫醇(作为10%Nexbase 3030溶液)在1升四颈烧瓶在325g来自Neste Oil的Nexbase 3030基础油中混合。将混合物加热至95℃,得到无色澄清溶液。制备0.13g过辛酸叔丁酯在6g Nexbase 3030中的溶液,并以0.0413ml/min的速率连续供入烧瓶中。在3小时后,在30分钟内将1,486ml该溶液供入产物混合物中。然后将制得聚合物溶液在没有任何其他引发剂进料下在95℃下搅拌90分钟。使溶液冷却至室温而形成无色粘稠液体。

[0216] 使用布氏粘度计在100℃下(KV100)测定659mm²/s(cSt)的运动粘度。

[0217] GPC分析(聚苯乙烯标样):检测器:DRI Agilent 1100 UV Agilent 1100 VWD [254nm],洗脱液:四氢呋喃+0.1%三氟乙酸洗脱液,流速:1ml/min,浓度:2mg/ml,柱:PLgel MIXED-B

[0218] $M_n=109000\text{g/mol}$, $M_w=446000\text{g/mol}$, $PDI=4.1$;

[0219] 机油共混物的制备

[0220] 将共聚物用于获得润滑油组合物。

[0221] 作为基础油组分,添加III类基础油。作为其他可市购客车机油添加剂包括包装Infineum V 534。

[0222] 测量共混物的剪切稳定性。获得51的SSI。

[0223] 与支化度为3.1的实施例2的聚合物的发动机油共混物相比,可以看出支化度为1的聚合物的剪切稳定性指数(表3最后一栏)显著更高。

[0224] 较高的支化度导致SSI降低,这与剪切稳定性的增加有关。