



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111088092 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 15

(21) 申请号 201811233806.X

C10N 30/10 (2006.01)

(22) 申请日 2018.10.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111088092 A

CN 111056944 A, 2020.04.24

CN 106893621 A, 2017.06.27

CN 101941894 A, 2011.01.12

(43) 申请公布日 2020.05.01

US 2014034003 A1, 2014.02.06

US 2011041797 A1, 2011.02.24

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

CN 102533398 A, 2012.07.04

CN 102171317 A, 2011.08.31

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

CN 102161927 A, 2011.08.24

Mayara O. de Almeida等. Development of Fully Bio-Based Lubricants from. 《European Journal of Lipid Science and technology》. 2020, 第1-11页.

甘舟等. 生物质腰果壳油的应用研究进展. 《化工新型材料》. 2014, 第42卷(第4期), 第198-200页.

(续)

(72) 发明人 谢欣 陈晓伟 贾秋莲

审查员 闫鏊卿

(51) Int. Cl.

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C07C 67/26 (2006.01)

C07C 69/28 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

权利要求书5页 说明书11页 附图1页

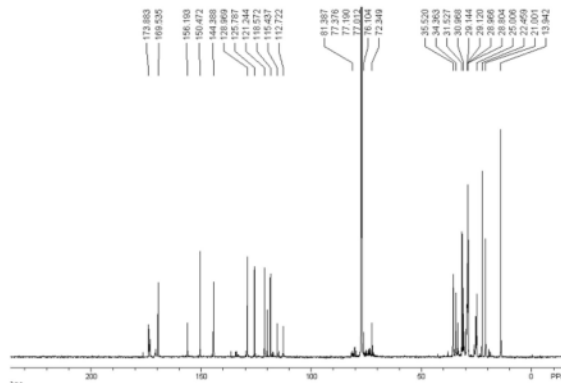
(54) 发明名称

一种重负荷柴油机油组合物及其制备方法

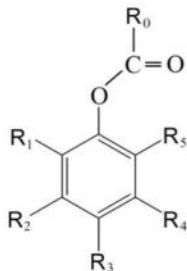
见说明书。本发明的重负荷柴油机油组合物具有非常优异的高温抗氧和抗磨性能。

(57) 摘要

本发明提出了一种重负荷柴油机油组合物及其制备方法。本发明的重负荷柴油机油组合物, 包括以下组分: A) 酚酯类化合物; B) 烷基化二苯胺; C) 高分子量聚异丁烯丁二酰亚胺和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺; D) 磺酸镁和/或硫化烷基酚钙; E) 二烷基二硫代磷酸锌; F) 粘度指数改进剂; G) 降凝剂; H) 主要量的润滑基础油; 其中所述组分A的酚酯类化合物的结构如通式(I)所示:



CN 111088092 B



其中各基团的定义

(I)

[接上页]

(56) 对比文件

廖仁安等. 羧酸和环氧化物加成酯化反应动力学研究.《催化学报》.1981,第2卷(第2期),第92-99页.

Coline voirin. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives.《Polymer Chemistry》.2013,第3142-3162页.

1. 一种重负荷柴油机油组合物,包括以下组分:

A) 酚酯类化合物,占组合物总质量的1%~30%;

B) 烷基化二苯胺,占组合物总质量的0.1%~10%;

C) 高分子量聚异丁烯丁二酰亚胺和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺,占组合物总质量的3%~15%;

D) 磺酸镁和/或硫化烷基酚钙,占组合物总质量的0.2%~10%;

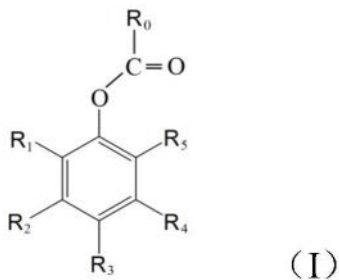
E) 二烷基二硫代磷酸锌,占组合物总质量的0.1%~5%;

F) 粘度指数改进剂,占润滑油组合物总质量的0.1%~15%;

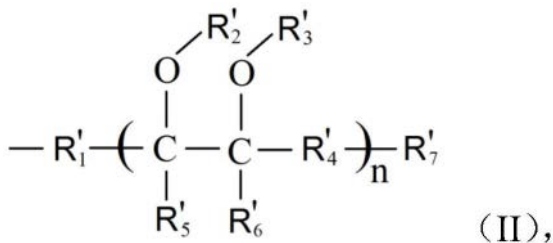
G) 降凝剂,占润滑油组合物总质量的0.01%~5%;

H) 主要量的润滑基础油;

其中所述组分A的酚酯类化合物的结构如通式(I)所示:



在通式(I)中,基团 R_0 选自 C_{1-30} 直链或支链烷基;各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-30} 直链或支链烷基、通式(II)所示的基团,前提是各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团是通式(II)所示的基团;



在通式(II)中,基团 R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的各基团 R'_2 、 R'_3 彼此相同或不同,各自独立地选自 $R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 、氢,其中的 R'' 选自 C_{1-30} 直链或支链烷基;

在每个重复单元中,基团 R'_2 、 R'_3 之中至少一个基团选自 $R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$; n 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的各基团 R'_5 、 R'_6 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基;基团 R'_7 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基; n 为1~30之间的正整数。

2. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,

所述酚酯类化合物占组合物总质量的3%~20%;所述烷基化二苯胺占组合物总质量的0.5%~5%;所述高分子量聚异丁烯丁二酰亚胺和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺占组合物总质量的5%~10%;所述磺酸镁和/或硫化烷基酚钙占组合物总质量的0.5%~8%;所述二烷基二硫代磷酸锌占组合物总质量的0.2%~3%;所述粘度指数改进剂占润滑油组合

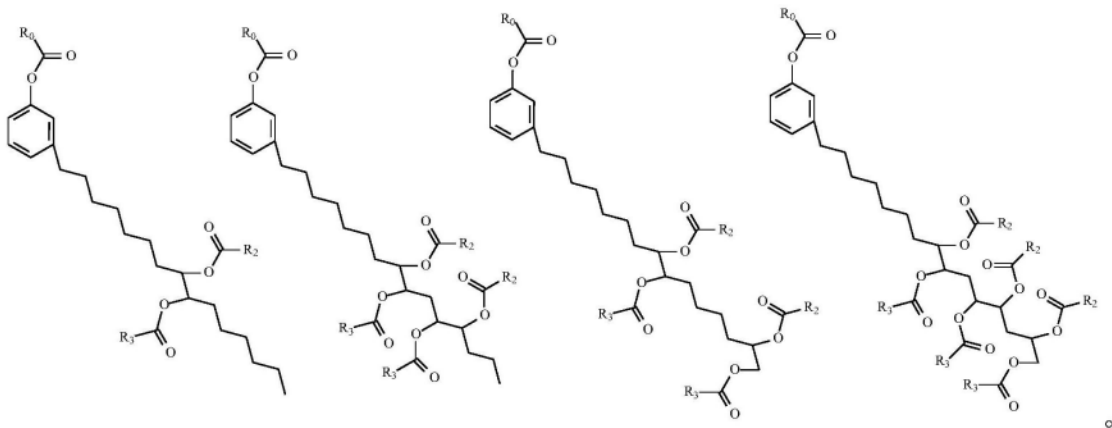
物总质量的1%~10%；所述降凝剂占润滑油组合物总质量的0.1%~3%；

在通式(II)中，基团R₁'选自单键和C₁₋₄直链或支链的亚烷基；n个重复单元中的各基团R₂'、R₃'各自独立地选自 $R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ，其中的R''选自C₁₋₂₀直链或支链烷基；在每个重复单元中，基团R₂'、R₃'之中至少一个基团选自 $R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ；n个重复单元中的基团R₄'各自独立地选自单键、C₁₋₄直链或支链的亚烷基；n个重复单元中的各基团R₅'、R₆'各自独立地选自氢、C₁₋₄直链或支链烷基；基团R₇'选自氢、C₁₋₁₀直链或支链烷基；n为1~5之间的正整数。

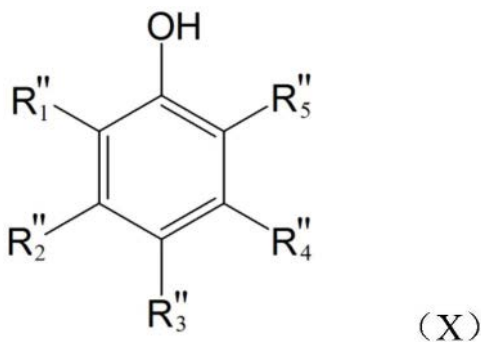
3. 按照权利要求1所述的组合物，其特征在于，在通式(I)中，基团R₁、R₃、R₅彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁₋₄直链或支链烷基；基团R₂、R₄彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁₋₃₀直链或支链烷基、通式(II)所示的基团，其中至少一个基团选自通式(II)所示的基团。

4. 按照权利要求1所述的组合物，其特征在于，在通式(I)中，基团R₁、R₃、R₅彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁₋₄直链或支链烷基；基团R₂、R₄中的一个基团选自通式(II)所示的基团，另一个基团选自氢。

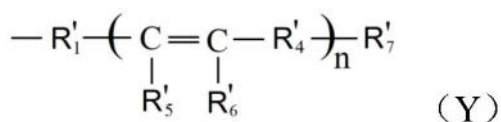
5. 按照权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述酚酯类化合物选自以下的化合物或其任意比例的混合物，其中的R₀为C₁~C₆的烷基，R₂各自独立地选自C₂~C₁₈的烷基，R₃各自独立地选自C₂~C₁₈的烷基；



6. 按照权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述酚酯类化合物的制备方法，包括使通式(X)所示的酚化合物发生第一酯化反应、环氧化反应、第二酯化反应的步骤，



通式(X)中，各基团R₁''、R₂''、R₃''、R₄''、R₅''彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁₋₃₀直链或支链烷基、通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团；



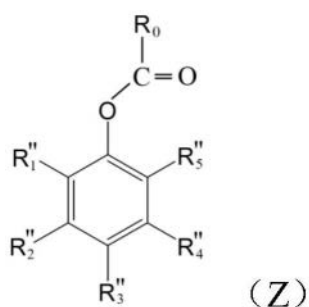
通式基团(Y)中, R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的各基团 R'_5 、 R'_6 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基;基团 R'_7 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基; n 为1~30之间的正整数。

7.按照权利要求6所述的组合物,其特征在于,通式(X)中,各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 各自独立地选自氢、 C_{1-30} 直链或支链烷基、通式(Y)所示的基团;通式基团(Y)中, R'_1 选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的基团 R'_4 各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的各基团 R'_5 、 R'_6 各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基;基团 R'_7 选自氢、 C_{1-10} 直链或支链烷基; n 为1~5之间的正整数。

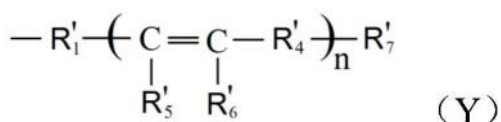
8.按照权利要求6所述的组合物,其特征在于,在通式(X)中,基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基;基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-30} 直链或支链烷基、通式(Y)所示的基团,其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团。

9.按照权利要求6所述的组合物,其特征在于,在通式(X)中,基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 均选自氢;基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团选自通式(Y)所示的基团,另一个基团选自氢。

10.按照权利要求6所述的组合物,其特征在于,所述第一酯化反应是使通式(X)所示的酚化合物与第一酯化剂发生酯化反应,得到通式(Z)所示的酚酯化合物;



在通式(Z)中,基团 R_0 选自 C_{1-30} 直链或支链烷基;各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-30} 直链或支链烷基、通式(Y)所示的基团,其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团;



通式基团(Y)中, R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的各基团 R'_5 、 R'_6 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基;基团 R'_7 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基; n 为1~30之间的正整数。

11.按照权利要求10所述的组合物,其特征在于,通式基团(Y)中, R'_1 选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的基团 R'_4 各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的各基团 R'_5 、 R'_6 各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基;基团 R'_7 选自

氢、 C_{1-10} 直链或支链烷基； n 为1~5之间的正整数。

12. 按照权利要求10所述的组合物，其特征在于，所述第一酯化剂包括烷基酸酐、卤代烷和烷基酸中的一种或多种，其中的烷基选自 C_{1-30} 直链或支链烷基。

13. 按照权利要求10所述的组合物，其特征在于，所述第一酯化反应的反应条件为：所述通式(X)所示酚化合物与第一酯化剂之间的摩尔比为1:1~10；反应温度为 20°C ~ 120°C 。

14. 按照权利要求10所述的组合物，其特征在于，所述第一酯化反应的反应条件为：所述通式(X)所示酚化合物与第一酯化剂之间的摩尔比为1:1~5；反应温度为 40°C ~ 80°C 。

15. 按照权利要求10所述的组合物，其特征在于，所述环氧化反应是将通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂反应，得到通式(Z)所示的酚酯化合物的环氧化物。

16. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述环氧化剂为过氧化物。

17. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述环氧化剂为双氧水、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过氧化氢、过氧化二叔丁基、过乙酸和过氧化苯甲酰中的一种或多种。

18. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂的摩尔比为1:1~10；所述环氧化反应的温度为 20°C ~ 100°C 。

19. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂的摩尔比为1:2~5；所述环氧化反应的温度为 50°C ~ 80°C 。

20. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述第二酯化反应是将通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂反应，得到所述的酚酯化合物。

21. 按照权利要求20所述的组合物，其特征在于，所述第二酯化剂包括脂肪酸、脂肪酸酐和卤代烷中的一种或多种，其中的烷基为 C_1 ~ C_{30} 的直链或支链烷基。

22. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述第二酯化反应的反应条件为：所述通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂之间的摩尔比为1:1~10；反应温度为 80°C ~ 260°C 。

23. 按照权利要求15所述的组合物，其特征在于，所述第二酯化反应的反应条件为：所述通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂之间的摩尔比为1:2~8；反应温度为 120°C ~ 210°C 。

24. 按照权利要求1~23之一的组合物，其特征在于，所述通式(X)所示的酚化合物来源于天然植物腰果。

25. 按照权利要求1~23之一的组合物，其特征在于，所述组分B)选自IRGANOX L-01、IRGANOX L-57、T534、LZ5150A、VANLUBE NA、VANLUBE 961、VANLUBE 81和RC7001中的一种或多种；所述组分C为高分子量聚异丁烯二酰亚胺和/或硼化聚异丁烯二酰亚胺；所述组分C为高分子量聚异丁烯二酰亚胺和硼化聚异丁烯二酰亚胺的混合物，二者之间的质量比在1:1至10:1之间；所述组分D是碱值为 100mgKOH/g - 450mgKOH/g 的磺酸镁和碱值为 30mgKOH/g - 350mgKOH/g 的硫化烷基酚钙的混合物，二者之间的质量比例在0.2:1至4:1之间；所述组分E为二烷基二硫代磷酸锌，所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基是含有2至12个碳原子的烷基；所述组分F选自乙丙共聚物、聚甲基丙烯酸酯和聚异丁烯中的一种或多种；所述组分G选自聚 α -烯烃、乙酸乙烯酯共聚物、富马酸酯、聚烷基甲基丙烯酸酯和烷基萘中的一种或多种；所述组分H的润滑基础油选自API I、II、III、IV、V类润滑基础油中的一种或多种。

26. 权利要求1~25之一的组合物的制备方法,包括将其中各组分混合的步骤。

一种重负荷柴油机油组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种润滑油组合物,尤其涉及一种重负荷柴油机油组合物。

背景技术

[0002] 来源于生物的生物质润滑油则可循环往复重复利用,且对环境不会造成不可逆的伤害,并具有突出的性能,例如植物油具有可再生和可生物降解性能,比传统矿物基础油具有挥发性低、高闪点、高粘度指数、以及优异的润滑性等优势,植物油已成为优质生物基润滑基础油的主要资源,当然,植物油也存在氧化稳定性差和低温流动性能不好的问题。植物油的不饱和酸含量越高,其低温流动性越好,但氧化稳定性越差,这主要是植物油的C=C双键造成的。因此,提高植物油的氧化稳定性是其作为润滑油的关键。为此,人们采用了许多方法改善植物油性能。如利用现代生物技术培育高油酸含量的植物油,如canola油和高油酸葵花籽油,其油酸含量可达90%以上,但成本比一般的植物油高。另外,也可以对植物油进行氢化、酯交换等化学改性,减少植物油的双键含量,从而提高了植物油的氧化稳定性等等。CN 104745280A公开了一种植物油基润滑油的生产工艺,采用高油酸葵花籽油和蓖麻油混合使用得到抗氧化性能满足要求的润滑基础油。CN 101892111A公开了一种通过氢化改性大豆油得到可生物降解、无毒、具有良好的润滑性能和抗氧化性能的润滑基础油的方法。CN 106118804A公开了一种通过酯化改性西瓜子油得到氧化安定性、润滑性良好的润滑基础油的方法。CN 103154206A公开了一种通过水解、低聚、加氢异构化改性植物油得到高性能烃类润滑基础油的方法。CN 105189716A公开了一种通过脱除植物油羰基后烯烃聚合得到高性能烃类润滑基础油的方法。但上述诸多方法只能得到运动黏度较低的润滑基础油,无法得到100℃运动黏度大于 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的高黏度润滑基础油。CN 105175698A公开了一种利用二元羧酸、二元聚醇聚合改性蓖麻油得到的高黏度可降解、润滑性能良好的润滑基础油,但该方法得到的基础油酸值、倾点较高且极易乳化,除作为金属加工液之外不能在如发动机润滑油、齿轮油、液压油、压缩机油等其它类型的润滑油中使用。

[0003] 高黏度基础油是调合高黏度润滑油不可或缺的组分,矿物油中只有BS光亮油属于高黏度基础油,目前几乎没有价格低廉且可替代BS光亮油这类高黏度基础油的产品。

[0004] 腰果壳油的主要成分,是一种天然酚类化合物,是腰果生产的重要农副产品,来源广泛,储量巨大。因此,采用该类丰富且低成本的天然化合物为原料制备生物质基础油,符合绿色化学的定义以及国家可持续发展战略要求。

[0005] 近年来,柴油发动机开始采用涡轮增压、中冷、直喷、尾气催化转换和颗粒捕集器等先进技术,与以前的发动机技术相比,柴油发动机EGR废气循环系统的应用使得NO_x的排放降低,但同时增加了机油中的烟炱,引起了发动机各活动部件如凸轮挺杆部位和活塞活环的磨损等问题。柴油机油在使用过程中受操作温度、燃烧产物及窜气、金属催化作用等因素的影响,逐渐丧失抗氧化活性,易发生氧化变质,致使油品的清净性、分散性和抗磨性等性能遭受快速的破坏,粘度增加,酸性产物增多,形成漆膜、沉积物,对发动机设备造成危害。开发具有优异抗氧抗磨性能的重负荷发动机润滑油成为新的研究热点,对具有高性能

的基础油的研发也是本领域科研人员持续的目标。

发明内容

[0006] 本发明提出了一种重负荷柴油机油组合物及其制备方法。

[0007] 本发明的重负荷柴油机油组合物,包括以下组分:

[0008] A) 酚酯类化合物,占组合物总质量的1%~30% (优选3%~20%);

[0009] B) 烷基化二苯胺,占组合物总质量的0.1%~10% (优选0.5%~5%);

[0010] C) 高分子量聚异丁烯丁二酰亚胺和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺,占组合物总质量的3%~15% (优选5%~10%);

[0011] D) 磺酸镁和/或硫化烷基酚钙,占组合物总质量的0.2%~10% (优选0.5%~8%);

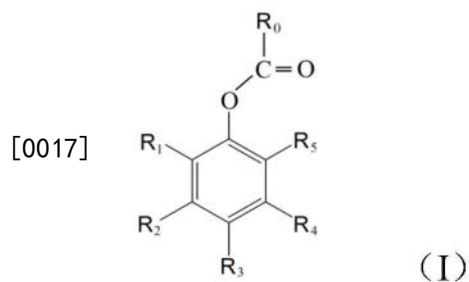
[0012] E) 二烷基二硫代磷酸锌,占组合物总质量的0.1%~5% (优选0.2%~3%);

[0013] F) 粘度指数改进剂,占润滑油组合物总质量的0.1%~15% (优选1%~10%);

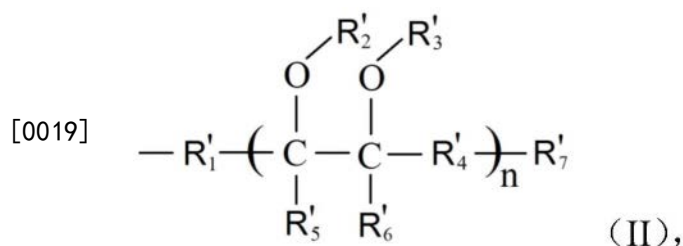
[0014] G) 降凝剂,占润滑油组合物总质量的0.01%~5% (优选0.1%~3%);

[0015] H) 主要量的润滑基础油;

[0016] 其中所述组分A的酚酯类化合物的结构如通式(I)所示:



[0018] 在通式(I)中,基团 R_0 选自 C_{1-300} 直链或支链烷基(优选 C_{1-30} 直链或支链烷基或者数均分子量 M_n 为300-3000的聚烯烃基);各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-300} 直链或支链烷基(优选 C_{1-30} 直链或支链烷基或者数均分子量 M_n 为300-3000的聚烯烃基)、通式(II)所示的基团,前提是各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团是通式(II)所示的基团;



[0020] 在通式(II)中,基团 R_1' 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的各基团 R_2' 、 R_3' 彼此相同或不同,各自独立地选自

$R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 、氢(优选各自独立地选自 $R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$),其中的 R'' 选自 C_{1-30} 直链或支链烷基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链烷基);在每个重复单元中,基团 R_2' 、 R_3' 之中至少一个基团选自

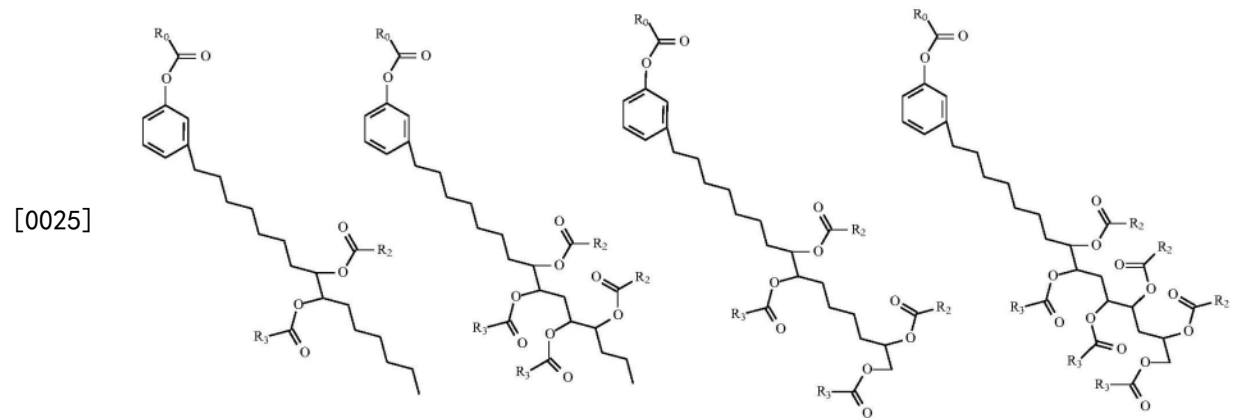
$R''-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$; n个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的各基团 R_5' 、 R_6' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基);基团 R_7' 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基(优选选自氢、 C_{1-10} 直链或支链烷基);n为正整数(优选1~30之间的正整数,更优选1~5之间的正整数)。

[0021] 在通式(I)中,优选地,基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基;基团 R_2 、 R_4 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-300} 直链或支链烷基(优选 C_{1-30} 直链或支链烷基或者数均分子量 M_n 为300-3000的聚烯烃基)、通式(II)所示的基团,其中至少一个基团选自通式(II)所示的基团。

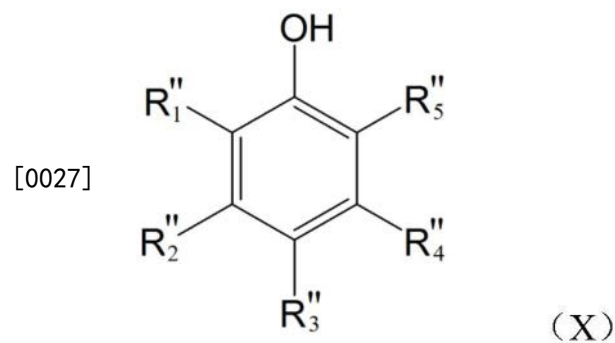
[0022] 在通式(I)中,进一步优选地,基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基;基团 R_2 、 R_4 中的一个基团选自通式(II)所示的基团,另一个基团选自氢。

[0023] 本发明的酚酯类化合物可以为如通式(I)结构的单一化合物,也可以为如通式(I)结构的混合物;所述酚酯类化合物为如通式(I)结构的混合物时,其中每一种化合物的每一个基团中n的值可以相同,也可以不同,每种化合物中n的总和可以相同,也可以不同。

[0024] 本发明的酚酯类化合物可以选自以下的化合物或其任意比例的混合物,其中的 R_0 为 $C_1\sim C_6$ 的烷基, R_2 各自独立地选自 $C_2\sim C_{18}$ 的烷基, R_3 各自独立地选自 $C_2\sim C_{18}$ 的烷基;

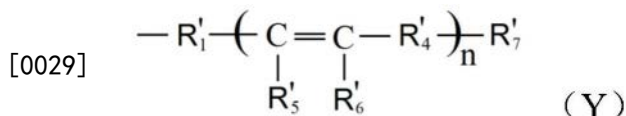


[0026] 本发明的酚酯类化合物的制备方法,包括使通式(X)所示的酚化合物发生第一酯化反应、环氧化反应、第二酯化反应的步骤,



[0028] 通式(X)中,各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-300} 直链或支链烷基(优选 C_{1-30} 直链或支链烷基或者数均分子量 M_n 为300-3000的聚烯烃

基)、通式(Y)所示的基团,其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团;

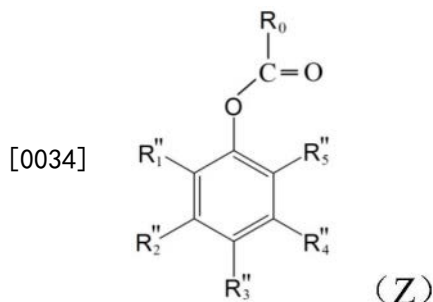


[0030] 通式基团(Y)中, R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的各基团 R'_5 、 R'_6 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基);基团 R'_7 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基(优选选自氢、 C_{1-10} 直链或支链烷基); n 为正整数(优选1~30之间的正整数,更优选1~5之间的正整数)。

[0031] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,在通式(X)中,优选地,基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基;基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 C_{1-300} 直链或支链烷基(优选 C_{1-30} 直链或支链烷基或者数均分子量Mn为300-3000的聚烯烷基)、通式(Y)所示的基团,其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团。

[0032] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,在通式(X)中,进一步优选地,基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 均选自氢;基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团选自通式(Y)所示的基团,另一个基团选自氢。

[0033] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述第一酯化反应是使通式(X)所示的酚化合物与第一酯化剂发生酯化反应,得到通式(Z)所示的酚酯化合物;



[0035] 在通式(Z)中,各基团的定义同前所述。所述第一酯化反应能够将通式(X)所示酚化合物中的酚羟基发生酯化反应。

[0036] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述第一酯化剂包括烷基酸酐、卤代烷和烷基酸中的一种或多种,其中的烷基优选选自 C_{1-300} 直链或支链烷基(更优选 C_{1-30} 直链或支链烷基或者数均分子量Mn为300-3000的聚烯烷基)。所述第一酯化剂优选烷基酸酐。

[0037] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述第一酯化反应的反应条件为:所述通式(X)所示酚化合物与第一酯化剂之间的摩尔比为1:1~10(优选1:1~5);反应温度为20℃~120℃(优选40℃~80℃);一般来说,反应时间越长,转化率越高,通常反应时间为0.5h~10h(优选3h~5h)。在所述第一酯化反应中,可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂优选无机碱或无机碱的弱酸盐,例如可以选用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。所述催化剂的用量为通式(X)所示酚化合物质量的0.1%~15%(优选5%~10%)。在所述第一酯化反应中,可以加入溶剂,也可以不加入溶剂,优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种,例如可以选用甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物质量的0.1%~

15% (优选5%~10%)。所述催化剂、溶剂可以通过包括酸洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种除去,并没有特别的限定。

[0038] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述环氧化反应是将通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂反应,得到通式(Z)所示的酚酯化合物的环氧化物。所述环氧化剂优选过氧化物,例如可以选用双氧水、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过氧化氢、过氧化二叔丁基、过乙酸和过氧化苯甲酰中的一种或多种。

[0039] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂的摩尔比优选1:1~10,更优选1:2~5。所述环氧化反应的温度为20℃~100℃,优选50℃~80℃;通常来说,反应时间越长,转化率越高,综合反应的转化率与反应的经济性,反应的时间一般为0.5~10h,优选3~5h。

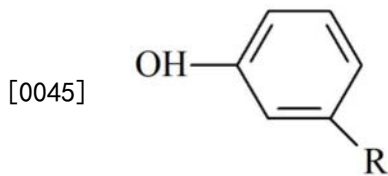
[0040] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,在所述环氧化反应中可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂优选无机酸,例如可以选用硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种。所述催化剂的质量为通式(X)所示酚化合物质量的0.01%~3%,优选0.2%~0.6%。在所述环氧化反应中,可以加入溶剂,也可以不加入溶剂,优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种,例如可以选用甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物质量的0.1%~15% (优选5%~10%)。

[0041] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,在所述环氧化反应结束后,可以对通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物进行提纯处理,提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种,并没有特别的限定;当在环氧化反应中加入了无机酸催化剂后,提纯处理的方法包括碱洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种。

[0042] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述第二酯化反应是将通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂反应,得到本发明所述的酚酯化合物。所述第二酯化剂包括脂肪酸、脂肪酸酐和卤代烷中的一种或多种,其中的烷基为 $C_1\sim C_{30}$ 的直链或支链烷基(更优选 $C_1\sim C_{20}$ 的直链或支链烷基)。所述第二酯化剂优选 $C_1\sim C_{30}$ 的直链或支链有机羧酸(更优选 $C_1\sim C_{20}$ 的直链或支链有机羧酸)。

[0043] 根据本发明的酚酯类化合物的制备方法,所述第二酯化反应的反应条件为:所述通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂之间的摩尔比为1:1~10 (优选1:2~8);反应温度为80℃~260℃(优选120℃~210℃);一般来说,反应时间越长,转化率越高,通常反应时间为5h~20h(优选8h~18h)。在所述第二酯化反应中,可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂优选无机酸,例如可以选用硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的一种或多种。所述催化剂的用量为通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物质量的0.1%~10% (优选0.2%~2%)。在所述第二酯化反应中,可以加入溶剂,也可以不加入溶剂,优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种,例如可以选用甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物质量的0.1%~15% (优选5%~10%)。所述催化剂、溶剂可以通过包括碱洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种除去,并没有特别的限定。

[0044] 本发明通式(X)所示的酚化合物优选来源于天然植物腰果,在腰果壳中含有大量的腰果壳油,其主要成分为间位酚,通常称其为腰果酚,其结构为:



[0046] 其中,R为 $C_{15}H_{31+x}$,x为0,-2,-4或-6。

[0047] 本发明的酚酯类化合物可作为高黏度基础油用于润滑油、润滑脂中。本发明的酚酯类化合物具有优良的黏温性能、抗氧化性能、低温性能和润滑性能,可替代BS光亮油。

[0048] 根据本发明,所述组分B为烷基化二苯胺,可以选用德国巴斯夫公司生产的IRGANOX L-01、IRGANOX L-57,北京兴普公司生产的T534,路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZ5150A,美国Vanderbilt公司生产的VANLUBE NA、VANLUBE 961、二辛基二苯胺VANLUBE 81,德国莱茵化学公司生产的对,对'二异辛基二苯胺RC7001,优选的烷基化二苯胺为叔丁基/异辛基二苯胺(例如北京兴普公司生产的T534)。

[0049] 根据本发明,所述组分C为高分子量聚异丁烯二酰亚胺和/或硼化聚异丁烯二酰亚胺。所述高分子量聚异丁烯二酰亚胺中聚异丁烯(PIB)部分的数均分子量为800-4000,优选900-3000,最好是1000-2400,可以选用苏州特种油品厂生产的T161,锦州石化分公司添加剂厂生产的T161A、T161B,路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZL157,路博润公司生产的LZ6418、LZ6420,雅富顿公司生产的Hitec646等。所述硼化聚异丁烯二酰亚胺分散剂中聚异丁烯部分的数均分子量为500-4000,优选700-2500,最好为1000-2300,可以选用Agip Petroli公司生产的MX3316,雅富顿公司生产的Hitec648、Hitec7714以及路博润公司生产的LZ935等。所述组分C优选高分子量聚异丁烯二酰亚胺和硼化聚异丁烯二酰亚胺的混合物,二者之间的质量比在1:1至10:1之间。

[0050] 根据本发明,所述组分D为磺酸镁和/或硫化烷基酚钙,优选的是碱值为(100-450)mgKOH/g的磺酸镁和碱值为(30-350)硫化烷基酚钙的混合物,最优选碱值为(200-450)mgKOH/g的高碱值磺酸镁和碱值为(100-260)mgKOH/g 硫化烷基酚钙的混合物,二者之间的质量比例在0.2:1至4:1之间。组分D 可以选用路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZL115A、LZL115B,雅富顿公司的H7637,雪佛龙公司的OLOA219等。

[0051] 根据本发明,所述组分E为二烷基二硫代磷酸锌,所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基是含有2至12个碳原子的烷基,优选的是含有2至8个碳原子的烷基,可以是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、正辛基、2-乙基己基、环己基、甲基环戊基。所述二烷基二硫代磷酸锌可以选用无锡南方石油添加剂有限公司生产的T202、T203,锦州石化分公司添加剂厂生产的伯烷基T202、伯烷基T203、伯仲烷基T204、仲烷基T205,路博润公司生产的LZ1371、LZ1375,润英联公司生产的C9417、C9425、C9426,雅富顿公司生产的Hitec7169、Hitec1656等。

[0052] 根据本发明,所述组分F为黏度指数改进剂,可以选用乙丙共聚物、聚甲基丙烯酸酯和聚异丁烯中的一种或多种,可以选用的商品牌号包括LZ7070。

[0053] 根据本发明,所述组分G为降凝剂,选自聚 α -烯烃、乙酸乙烯酯共聚物、富马酸酯、聚烷基甲基丙烯酸酯和烷基萘中的一种或多种,常见的商品牌号有无锡南方石油添加剂公司的T803、润英联公司的V385等。

[0054] 根据本发明,所述组分H的润滑基础油选自APII、II、III、IV、V类润滑基础油中的

一种或多种,优选矿物润滑基础油和/或合成润滑基础油。

[0055] 根据本发明,所述矿物润滑基础油常见的商品牌号包括I类150SN、600SN, II类100N、150N、500N等。

[0056] 根据本发明,所述合成润滑基础油包括聚合烃油、烷基苯及其衍生物、酯类油。所述聚合烃油常见的商品牌号包括PA04、PA06、PA08、PA010等。所述烷基苯及其衍生物具体的例子包括但不限于十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯。所述酯类油具体的例子包括但不限于己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、反丁烯二酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(廿烷基)酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯。

[0057] 根据本发明,所述润滑基础油优选粘度指数大于80、饱和烃的质量分数大于90%、硫含量质量分数小于0.03%的润滑基础油。

[0058] 在本发明的重负荷柴油机油组合物中还可以加入防锈剂、抗泡剂等。所述防锈剂选自咪唑类和/或烯基丁二酸酯类,包括4,5-二氢咪唑、烯基咪唑啉丁二酸盐、烯基丁二酸酯,可以选用锦州康泰润滑油添加剂有限公司生产的T746、T703、T747。所述抗泡剂可选用聚硅氧烷型抗泡剂,如硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0059] 本发明的重负荷柴油机油组合物的制备方法,包括将上述各组分混合的步骤。混合温度优选40℃~90℃,混合时间优选1小时~6小时。

[0060] 本发明的重负荷柴油机油组合物具有非常优异的高温抗氧和抗磨性能。

附图说明

[0061] 图1为实施例3产物的核磁碳谱。

具体实施方式

[0062] 下面通过实例详细说明本发明,但本发明并不限于此。除另加说明外,所有的比例、份数均以质量计算。

[0063] 所用原料如下:

[0064] 腰果壳油,上海物竞化工科技有限公司,工业品

[0065] 碳酸钾,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0066] 浓硫酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0067] 碳酸氢钠,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0068] 双氧水(30%),国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0069] 氢氧化钾,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0070] 盐酸(36%),国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0071] 辛酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0072] 乙酸酐,百灵威化学试剂公司,化学纯

[0073] 戊酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0074] 油酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0075] 150BS基础油,石油化工科院研究院兴普公司,工业品

[0076] 120BS基础油,石油化工科院研究院兴普公司,工业品

[0077] 大豆油,上海物竞化工科技有限公司,工业品

[0078] 实施例1乙酸间十五烯基酚酯的制备

[0079] 将100g腰果壳油、40.5g乙酸酐、7.5g碳酸钾置于带有回流冷凝器及电动搅拌器的三口烧瓶中,控制温度为70℃,反应4.5小时。反应结束后降温至60℃,取出反应混合物,加入100g质量分数为1%的KOH溶液进行碱洗,然后用蒸馏水进行水洗,洗至放出水呈中性,然后将有机相在100Pa、120℃条件下减压蒸馏1h,冷却后得到浅黄色澄清液体,反应转化率为93.6%,产物中乙酸间十五烯基酚酯纯度大于95%。

[0080] 实施例2乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物的制备

[0081] 取120g由实施例1制得的乙酸间十五烯基酚酯、8g甲酸、0.3g硫酸、160g双氧水,加入带有机机械搅拌、回流冷凝器及温控的三口烧瓶中,开启搅拌、加热。维持反应温度为70℃,反应3小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为5%的KOH溶液进行碱洗,然后用蒸馏水水洗至中性,将有机相在100Pa、150℃条件下减压蒸馏1h,除去水分及没反应的原料,得到橙黄色透明液体,即为乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物。产物转化率为98.1%,纯度大于98%。

[0082] 实施例3高黏度生物质基础油的制备

[0083] 取50g由实施例2制得的乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物、100g辛酸、0.5g硫酸,加入带有机机械搅拌、回流冷凝器、氮气管及温控的四口烧瓶中,鼓入氮气,搅拌,加热。维持反应温度为180℃,反应15小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为1%的盐酸溶液进行酸洗,然后用蒸馏水水洗至中性,将有机相在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h,除去水分,降温后得到棕红色粘稠液体,即为本发明的酚酯类化合物。产物转化率为88.1%。

[0084] 实施例4高黏度生物质基础油制备

[0085] 取50g由实施例2制得的乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物、40g戊酸、0.25g硫酸,加入带有机机械搅拌、回流冷凝器、氮气管及温控的四口烧瓶中,鼓入氮气,搅拌,加热。维持反应温度为140℃,反应8小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为1%的盐酸溶液进行酸洗,然后用蒸馏水水洗至中性,将有机相在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h,除去水分,降温后得到棕红色粘稠液体,即为本发明的酚酯类化合物。产物转化率为91.3%。

[0086] 实施例5高黏度生物质基础油制备

[0087] 取50g由实施例2制得的乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物、186g月桂酸、1g硫酸,加入带有机机械搅拌、回流冷凝器、氮气管及温控的四口烧瓶中,鼓入氮气,搅拌,加热。维持反应温度为210℃,反应18小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为1%的盐酸溶液进行酸洗,然后用蒸馏水水洗至中性,将有机相在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h,除去水分,降温后得到棕红色粘稠液体,即为本发明的酚酯类化合物。产物转化率为87.6%。

[0088] 实施例6

[0089] 分别将本发明制得的酚酯类化合物、市场上常规的矿物油型高黏度基础油150BS、120BS以及大豆油进行了性能分析与评定,其中PDSC抗氧化性能测试的试验条件为:测试仪器为美国TA公司TA5000DSC仪,190℃,氧压0.5MPa,升温速度10℃/min;四球机试验的标准

方法为SH/T 0189,其试验条件为: 1200r/min, 负荷392N, 时间30min。性能分析与评定的结果见表1。

[0090] 通过对比可知,本发明的酚酯类化合物与常规的矿物油型高黏度基础油 150BS、120BS相比,在黏温性能(粘度指数)、低温性能(倾点)、润滑性能等方面具有明显优势;与同为生物质基础油的大豆油相比,在氧化安定性、低温性能(倾点)、润滑性能等方面具有明显优势,是一种综合性能优良的润滑基础油。

[0091] 表1

| 样品 | 100℃运动黏度/ (mm ² /s) | 粘度 指数 | 倾点/℃ | PDSC 氧化 诱导期 / min | 四球磨斑直径 D ³⁹² ₃₀ /mm |
|----------|-----------------------------------|----------|------|----------------------|--|
| 实施例 3 产物 | 46.5 | 122 | -20 | 23 | 0.51 |
| 实施例 4 产物 | 22.6 | 115 | -26 | 27 | 0.52 |
| 实施例 5 产物 | 70.8 | 130 | -15 | 19 | 0.48 |
| 150BS | 32.7 | 84 | -9 | 25 | 0.57 |
| 120BS | 21.3 | 90 | -9 | 21 | 0.61 |
| 大豆油 | 6 | 175 | -8 | 8 | 0.69 |

[0093] 实施例7

[0094] 将实施例3制备的产物进行核磁分析,分析数据及结果见表2。

[0095] 表2实施例3产物的核磁碳谱分析结果

| 化学位移 | C 的类型 |
|-----------------|--------------|
| 72.149 | 烷基链上连 O 的叔 C |
| 112.722~128.969 | 苯环上叔 C |
| 169.553 | 乙酸酯羧基 C |
| 173.883 | 辛酸酯羧基 C |
| 144.383~156.193 | 苯环上的季 C |
| 13.942~35.52 | 烷基链 C |

[0097] 按照表3的配方组成,分别调制得到15W-40、磷含量为0.09%、硫酸盐灰分为0.8%的CJ-4级别的低磷低硫低灰分重负荷柴油机油组合物的实施例8~10 以及比较例1~3。调制方法是将各组分加入到调和容器中,在50℃加热搅拌2 小时。

[0098] 表3

| 配方组成 (质量分数) /% | 实施 例 8 | 实施 例 9 | 实施 例 10 | 对比 例 1 | 对比 例 2 | 对比 例 3 |
|---|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 实施例 3 产物 | 8 | | | | | |
| 实施例 4 产物 | | 8 | | | | |
| 实施例 5 产物 | | | 8 | | | |
| 150BS | | | | 8 | | |
| 120BS | | | | | 8 | |
| 大豆油 | | | | | | 8 |
| 丁辛基二苯胺 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 高分子量聚异丁烯丁二酰亚胺 (PIB 数均分子量 1300) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 硼化聚异丁烯丁二酰亚胺 (PIB 数均分子量 1300, 硼含量: 0.35%) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 高碱磺酸镁(TBN 400) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 中碱值硫化烷基酚钙 (TBN150) | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 伯醇二烷基二硫代磷酸锌 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 仲醇二烷基二硫代磷酸锌 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 粘度指数改进剂 LZ7077 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| 降凝剂 VX385 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 基础油 150SN | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 |

[0099] 分别对实施例8~10以及比较例1~3的组合物进行了ASTM D4742薄层氧化标准试验(TFOU),试验结果见表4。

[0100] 表4

[0101]

| 评定结果 | TFOU/min |
|-------|----------|
| 实施例8 | 143 |
| 实施例9 | 148 |
| 实施例10 | 137 |
| 比较例1 | 113 |
| 比较例2 | 105 |

| | |
|------|-----|
| 比较例3 | 107 |
|------|-----|

[0103] 采用高频往复摩擦试验机对实施例8~10以及比较例1~3的组合物进行油品的高载荷磨损试验,试验条件为:负载1000g,频率为20Hz,温度为150℃,2mm 冲程,试验时间为60min。试验结果如表5所示。

[0104] 表5

[0105]

| 评定结果 | HFRR, 高频往复摩擦试验 |
|--------|---------------------|
| | 磨斑直径/ μm |
| 实施例 8 | 265 |
| 实施例 9 | 259 |
| 实施例 10 | 246 |
| 比较例 1 | 294 |
| 比较例 2 | 307 |
| 比较例 3 | 286 |

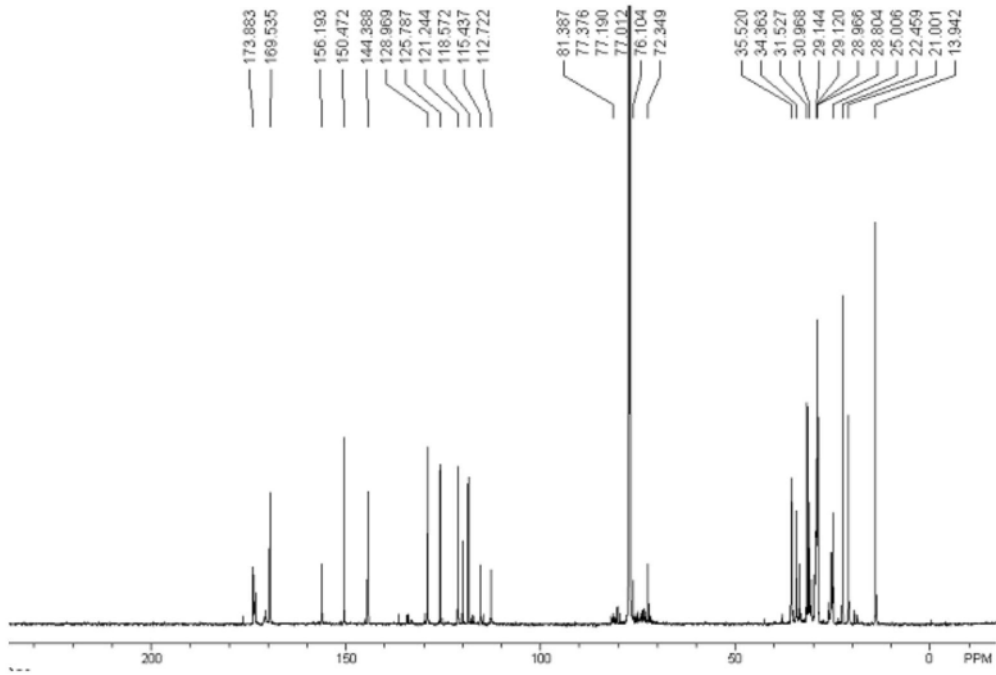


图1