



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535355 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200780041263.5

(22) 申请日 2007.10.29

(30) 优先权数据

2567235 2006.11.07 CA

60/994,335 2007.09.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/061589 2007.10.29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/055797 EN 2008.05.15

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 W·J·皮尔 E·斯坎龙四世

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 孙秀武

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4045376 A, 1997.08.30, 参见第2栏35—49行,第3栏第10—13行.

US 3642633 A, 1972.02.15, 权利要求1—4, 表1, 实施例1—13.

GB 1424977 A, 1976.02.11, 全文.

US 5696066 A, 1997.12.09, 权利要求1—10, 说明书第2栏15—19行, 实施例1, 3—5.

审查员 王名松

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

甲基丙烯酸酯共聚物倾点降低剂

(57) 摘要

公开了聚甲基丙烯酸酯共聚物,其包括约60到约96wt%的甲基丙烯酸C₁₂-C₁₆烷基酯以及约40到约4wt%的甲基丙烯酸C₁₈-C₃₀烷基酯,并且给润滑油提供了优良的低温性能。

1. 包含由以下物质形成的单体单元的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物：
 - (A) 60.0-96.0wt%的甲基丙烯酸 C₁₂-C₁₆ 烷基酯；以及
 - (B) 40.0-4.0wt%的甲基丙烯酸 C₁₈-C₃₀ 烷基酯；其中组分 (B) 包含基于该组分 (B) 总重量的 40 到 50wt%的甲基丙烯酸 C₁₈ 烷基酯, 5 到 15wt%的甲基丙烯酸 C₂₀ 烷基酯和 40 到 50wt%的甲基丙烯酸 C₂₂ 烷基酯。
2. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中所述共聚物的重均分子量为 5000-250000。
3. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中组分 (A) 占所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的 65.0-95.0wt%。
4. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中组分 (B) 占所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的 35.0-5.0wt%。
5. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中权利要求 1 的组分 (A) 是选自如下的甲基丙烯酸的直链或支链烷基酯: 甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸肉豆蔻基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯, 以及它们的混合物
6. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中组分 (B) 是选自如下的甲基丙烯酸的直链或支链烷基酯: 甲基丙烯酸硬脂基酯、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、甲基丙烯酸二十一烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十三烷基酯、甲基丙烯酸二十四烷基酯、甲基丙烯酸二十五烷基酯、甲基丙烯酸二十六烷基酯、甲基丙烯酸二十八烷基酯、甲基丙烯酸二十九烷基酯、甲基丙烯酸三十烷基酯和甲基丙烯酸山萘基酯, 以及它们的混合物。
7. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中组分 (A) 是甲基丙烯酸月桂基酯, 且组分 (B) 是甲基丙烯酸山萘基酯。
8. 润滑油组合物, 包含
 - (i) 具有润滑粘度的油；
 - (ii) 权利要求 1 所述的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物；以及, 任选地
 - (iii) 其他添加剂。
9. 根据权利要求 8 所述的润滑油组合物, 其中组分 (ii) 的存在量是每 100 重量份的油 0.01 到 5 重量份的活性共聚物。

甲基丙烯酸酯共聚物倾点降低剂

[0001] 本发明涉及具有良好的低温性能的聚甲基丙烯酸烷基酯 (polyalkyl methacrylate) 共聚物。本发明还涉及这些共聚物在低温下作为润滑油的倾点降低剂或粘度改进剂的用途。

[0002] 聚甲基丙烯酸烷基酯倾点降低剂是润滑工业中所公知的。已经进行了许多尝试来生产能改善各种润滑组合物的低温粘性的聚甲基丙烯酸烷基酯倾点降低剂。

[0003] 倾点降低剂 (PPD) 添加剂通过改变蜡结晶过程来改善油类的低温性能。已经有诸多类型的化学物质,包括聚甲基丙烯酸烷基酯类、苯乙烯基化的聚酯类、烷基化的聚苯乙烯类、乙烯-醋酸乙烯酯、醋酸乙烯酯-延胡索酸酯、酯化的烯类聚合物、苯乙烯马来酸酐和烷基化的萘类。

[0004] 本发明涉及展示出所需低温性能的甲基丙烯酸烷基酯聚合物。更具体地,本发明涉及在用于如下应用的润滑油中显示优良低温性能的 PPD,这些应用例如自动传动液、手动传动流体、液压油、润脂油、齿轮用油、金属加工用油、机油应用、曲轴箱车用机油和减震器油。对于能在低浓度实现优良的低温性能的油用 PPD 的需求不断增长。本发明解决了这种对于改进 PPD 的需求。

[0005] 特别地,本发明解决了对于倾点降低剂的需求,该倾点降低剂可以更低的处理率 (treat rates) 用于各种油类,与所述油的其他组分(如分散剂和抑制剂)的相互作用更少,在切变场中显示出稳定性,并且根据基础油的不同在某些情况下相比之前的倾点聚甲基丙烯酸烷基酯显示出更低的胶凝指数 (gelation indices)。同样重要的是,该 PPD 可溶且与基础油相容,并且在较低温度时仍保持适当的布氏粘度。已经验证了本发明聚甲基丙烯酸烷基酯的加入。加入本发明的聚甲基丙烯酸烷基酯在较低温度下获得了改善的粘度,同时保持了可接受的倾点降低剂活性。

[0006] 美国专利 No. 2, 655, 479 公开了由两种共聚物的共混物构成的倾点降低剂组合物,第一种共聚物具有约 12.7 的平均侧链长度,而第二种共聚物具有约 11.2 的平均侧链长度。

[0007] 英国专利 No. 1 559 952 公开了两类油溶性聚甲基丙烯酸烷基酯的混合物作为倾点降低剂。

[0008] 美国专利 No. 4, 146, 492 公开了润滑油组合物,其包括约 0.5-30.0wt% 的特别定义的乙烯-丙烯共聚物和约 0.005-10.0wt% 的 (A) 丙烯酸 C₁-C₁₅ 烷基酯与 (B) 丙烯酸 C₁₆-C₂₂ 烷基酯的纯 (neat) 互聚 (interpolymeric) 聚丙烯酸烷基酯,其 A : B 的重量比为约 90 : 10 到 50 : 50,分子量为 1000-25000,且平均烷基侧链长度为约 11-16 个碳原子。

[0009] 美国专利 No. 4, 867, 894 公开了用于矿物油的倾点改善添加剂,该添加剂包括 10-30mol% 的甲基丙烯酸甲酯、10-70mol% 的直链 C₁₆-C₃₀ 烷基甲基丙烯酸酯、10-80mol% 的直链 C₄-C₁₅ 烷基甲基丙烯酸酯和 / 或支链 C₄-C₄₀ 烷基甲基丙烯酸酯,以及 0-30mol% 的具有分散作用的可自由基聚合的含氮单体。

[0010] 美国专利 No. 5, 312, 884 和 5, 368, 761 公开了可用作润滑油的倾点降低剂的共聚物,其包括 15-67mol% 的 (甲基) 丙烯酸 C₈-C₁₅ 烷基酯类、3-40mol% 的 (甲基) 丙烯酸

C₁₆-C₂₄ 烷基酯类和 30-65mol% 的甲基丙烯酸 C₁-C₄ 烷基酯类。这些专利文献没有教导包含本发明所要求的特定比例的特定单体的共聚物。

[0011] 美国专利 No. 5, 281, 329 公开了用作油类的倾点降低剂的共聚物, 其包含至少两类聚(甲基)丙烯酸烷基酯, 一类具有高于 15°C 的结晶开始温度, 一类具有低于 15°C 的结晶开始温度。

[0012] 美国专利 No. 5, 534, 175 公开了衍生自 12-20wt% 的(甲基)丙烯酸 C₁-C₃ 烷基酯、45-72wt% 的(甲基)丙烯酸 C₁₁-C₁₅ 烷基酯和 14-30 质量% 的(甲基)丙烯酸 C₁₆-C₂₅ 烷基酯的不饱和脂肪酸酯的共聚物。

[0013] EP-A-236 844 公开了衍生自甲基丙烯酸甲酯的倾点改善剂。

[0014] 美国专利 No. 6, 255, 261 公开了由 5-60wt% 的(甲基)丙烯酸 C₁₁-C₁₅ 烷基酯类和 95-40wt% 的(甲基)丙烯酸 C₁₆-C₃₀ 烷基酯类形成的用作倾点降低剂的共聚物。

[0015] 本发明涉及聚甲基丙烯酸烷基酯类及其作为润滑油的倾点降低剂的用途。

[0016] 本发明的聚甲基丙烯酸烷基酯包括由以下物质形成的单体单元:

[0017] (A) 约 60.0 到约 96.0wt% 的甲基丙烯酸 C₁₂-C₁₆ 烷基酯; 以及

[0018] (B) 约 40.0 到约 4.0wt% 的甲基丙烯酸 C₁₈-C₃₀ 烷基酯。

[0019] 所述聚甲基丙烯酸烷基酯可以是任何结构, 例如直链、交联、结构化的(structured)、轻微结构化的或者支链的。

[0020] 将所述聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物加入具有润滑粘性(lubricatingviscosity)的油中, 以形成润滑油组合物。

[0021] 本发明的另一实施方式涉及润滑油组合物, 其包含:

[0022] (i) 具有润滑粘性的油;

[0023] (ii) 根据权利要求 1 所述的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物; 以及, 任选地

[0024] (iii) 其它添加剂。

[0025] 此外, 上述组合物用于改善润滑油的低温性能。

[0026] 表述“由……形成的单体单元”指单体反应后形成的聚合物的单体单元。例如甲基丙烯酸 C₁₂-C₁₆ 烷基酯单体聚合得到具有衍生自甲基丙烯酸 C₁₂-C₁₆ 烷基酯的单元的聚合物。

[0027] 术语单体本身指未聚合的甲基丙烯酸烷基酯。

[0028] 除非有特别说明, 百分比一般以总重为基准。

[0029] 术语共聚物指由衍生自(A)和(B)的单体单元形成的聚甲基丙烯酸烷基酯。

[0030] 本发明共聚物的相对重均分子量为约 5000 到约 250000。代表性的重均分子量可为约 10000 到约 200000, 约 15000 到约 150000, 最具代表性的是约 20000 到约 130000。分子量分布通常低于 2.5, 且一般为约 1.5 到约 2.5。

[0031] 所述分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)采用聚甲基丙烯酸甲酯标准物(standard)测得。因此, 所测得的平均分子量是相对于所述标准物的而非绝对的。

[0032] 所述甲基丙烯酸的长链烷基酯可以是直链的或支链的。

[0033] 交联剂是例如聚烯属(polyethylenically)不饱和的交联剂。

[0034] 例子是亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、二丙烯酸聚乙二醇酯; 聚乙烯-二醇二甲基丙烯酸酯; N-乙烯基丙烯酰胺; 二乙烯基苯; 四(乙二醇)二丙烯酸酯; 二烯丙基辛基酰胺

(diallyloctylamide);三甲基丙烷乙氧基化(ethoxylate)三丙烯酸酯;N-烯丙基丙烯酰胺-N-甲基烯丙基丙烯酰胺、三丙烯酸季戊四醇酯,以及它们的组合。可使用其他用于交联的系统来替代这一系统或与其联用。例如可经由侧链基团实现共价交联,例如使用烯属不饱和的环氧单体,或者使用多官能交联剂其他公知的交联系统。

[0035] 组分(A)可占所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的例如约65.0到约95.0wt%,或者约70.0到约95.0wt%,约80.0到约95.0wt%,约88.0到约95.0wt%。

[0036] 组分(B)可占所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的例如约35.0到约5.0wt%,或者约30.0到约5.0wt%,约20.0到约5.0wt%,约15.0到约5.0wt%,约12.0到约5.0wt%。

[0037] 所形成的甲基丙烯酸烷基酯的组分(A)和(B)的重量百分比通过用组分(A)或(B)的总重除以所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的总重再乘以100来计算。所形成共聚物的基准重量是该共聚物本身的,不包括稀释剂。

[0038] 术语甲基丙烯酸 C_{12} - C_{16} 烷基酯指具有12-16个碳原子的直链或支链酯烷基基团的甲基丙烯酸烷基酯,例如甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸肉豆蔻基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯,以及它们的混合物。

[0039] 甲基丙烯酸 C_{12} - C_{16} 烷基酯的优选来源是包含由 C_{12} - C_{16} 烷基醇的混合物形成的甲基丙烯酸酯的混合物的甲基丙烯酸月桂基酯。例如,由约60.0到约96.0wt%的甲基丙烯酸月桂基酯类,约65.0到约95.0wt%的甲基丙烯酸月桂基酯类构成所形成的聚甲基丙烯酸酯共聚物。

[0040] 可选择地,对于甲基丙烯酸月桂基酯,组分(A)的重量百分比可如上所述进行变化。

[0041] 在使用甲基丙烯酸月桂基酯构成所述聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的组分(A)的情况下,所述月桂基酯衍生自直链或支链分布的 C_{12} - C_{16} 长链醇类。包含甲基丙烯酸月桂基酯类的组合物的重量百分比可在如下范围内变化:

[0042] 甲基丙烯酸月桂基酯分布

[0043]

链长度	C12	C14	C16
Wt%	68-74	20-26	2-6

[0044] 所定义的各种同系物(homologues)在甲基丙烯酸月桂基酯中的重量百分比指占所述甲基丙烯酸月桂基酯总重的重量百分比。如果总的甲基丙烯酸月桂基酯部分是100g,而C12占68g,那么C12-组分的重量百分比是总甲基丙烯酸月桂基酯的68wt%。

[0045] 优选组分(A)的烷基链是基本直链的。

[0046] 优选所述 C_{12} - C_{16} 烷基酯仅包含偶数酯链长度(C12、C14和C16),但是偶数和奇数酯链长度(C12、C13、C14、C15和C16)也是可能的。在仅使用偶数链长度的情况下,组分(A)主要包含 C_{12} -、 C_{14} -和 C_{16} -烷基酯。

[0047] (A)可以主要由约60.0到约96wt%的 C_{12} -、 C_{14} -和 C_{16} -烷基甲基丙烯酸酯构成。

[0048] C12和C14同系物通常占(A)组分的主要部分。例如,(A)组分的至少约80.0wt%

是 C12 和 C14。通常, (A) 组分的至少 85.0-88wt% 是 C12 和 C14。

[0049] 术语“主要由 构成”指可能存在少量水平的其他能与所述甲基丙烯酸烷基酯聚合的单体, 只要它们不会对充分配制的流体的低温性能产生不利的影

[0050] 组分 (A) 的甲基丙烯酸 C₁₂-C₁₆ 烷基酯的平均链长度为约 12 到约 13 个碳原子。

[0051] 术语甲基丙烯酸 C₁₈-C₃₀ 烷基酯指每个基团具有 18-30 个碳原子的直链或支链烷基基团的甲基丙烯酸烷基酯, 例如甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十七烷基酯、甲基丙烯酸十九烷基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十一烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十三烷基酯、甲基丙烯酸二十四烷基酯、甲基丙烯酸二十五烷基酯、甲基丙烯酸二十六烷基酯、甲基丙烯酸二十八烷基酯、甲基丙烯酸二十九烷基酯、甲基丙烯酸三十烷基酯、甲基丙烯酸山萘基酯, 以及它们的混合物。

[0052] 甲基丙烯酸 C₁₈-C₃₀ 烷基酯类的一种可能的来源是甲基丙烯酸山萘基酯类。本发明实例中所用的甲基丙烯酸山萘基酯包含酯链长度为 C₁₈-C₂₂ 的一系列长链甲基丙烯酸酯。例如, 约 40.0 到约 4.0wt% 的甲基丙烯酸山萘基酯类构成所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物。例如, 所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的约 35.0 到约 5.0wt%、约 30 到约 5.0wt% 或约 20 到约 5.0wt% 由甲基丙烯酸山萘基酯类形成。

[0053] 在使用甲基丙烯酸山萘基酯类来构成聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的组分 (B) 的情况下, 所述山萘基酯类可衍生自 C₁₈-C₂₂ 分布的长链醇。所述甲基丙烯酸山萘基酯类的重量百分比组成可在如下范围内变化:

[0054] 甲基丙烯酸山萘基酯分布

[0055]

链长度	C18	C20	C22
Wt%	40-50	5-15	40-50

[0056] 当涉及甲基丙烯酸山萘基酯中特定酯的重量百分比分布时, 所述重量百分比是基于甲基丙烯酸山萘基酯的总重。

[0057] 甲基丙烯酸山萘基酯可主要由占甲基丙烯酸山萘基酯总重的约 40.0 到约 50.0wt%, 优选 42.0 到约 48.0wt% 的甲基丙烯酸 C₁₈ 烷基酯, 约 5.0 到约 15.0wt%, 优选 6.5 到约 12.0wt% 的甲基丙烯酸 C₂₀ 烷基酯和约 40.0 到约 50.0wt%, 优选 42.0 到约 48.0wt% 的甲基丙烯酸 C₂₂ 烷基酯构成。

[0058] 所述甲基丙烯酸山萘基酯基本为直链的, 并且主要包含甲基丙烯酸 C₁₈-C₂₂ 烷基酯类。甲基丙烯酸山萘基酯可包含少量的 C₁₆ 烷基。例如, 甲基丙烯酸山萘基酯通常包含少于 0.8wt% 的 C₁₆ 烷基或少于 0.5wt% 的 C₁₆ 烷基。

[0059] 在所形成共聚物中, C₁₆- 和 C₁₈ 烷基甲基丙烯酸酯的累计重量百分比通常不超过约 22.0-23.0wt%。例如, C₁₆- 烷基和 C₁₈- 烷基部分的总重量百分比可占由组分 (A) 和 (B) 形成的甲基丙烯酸烷基酯的约 15.0、16.0、17.0、18.0、19.0 或 21.0wt%, 其中 C₁₆- 烷基和 C₁₈- 烷基甲基丙烯酸酯的累计重量百分比最低为至少 7.0、8.0 或 9.0wt%。例如, 所述 (A) 和 (B) 组分进一步限定为包含 C₁₆- 烷基和 C₁₈- 烷基甲基丙烯酸酯的总重量百分比为占所述聚甲基丙烯酸酯共聚物总重的最低约 7.0wt% 到最高约 23.0wt%。

[0060] 此外, 组分 (B) 中大于或等于 C20 的甲基丙烯酸烷基酯类占所形成的聚甲基丙烯

酸烷基酯共聚物的至少约 2.0 到约 40.0wt%。例如,所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物最少约 2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、6.0、7.0 或 8.0wt% 衍生自甲基丙烯酸 C₂₀-C₃₀ 烷基酯类。所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物由最多约 10.0、20.0、30.0 或 40.0wt% 的甲基丙烯酸 C₂₀-C₃₀ 烷基酯类形成。

[0061] 组分 (B) 进一步限定为包含甲基丙烯酸 C₂₀-C₃₀ 烷基酯类的总重量比为占所述聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物总重的最少约 2.0wt% 到最高约 40.0wt%。

[0062] C₂₀-C₂₄ 烷基同系物是优选的,且 C₂₀-C₂₂ 烷基同系物是最优选的组分 (B) 的同系物。例如,C₂₀-C₂₂ 烷基同系物可占所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的约 2.0 到约 40.0wt%, 约 4.0 到约 40.0wt% 或约 4.0 到约 30.0wt%。C₂₀-C₂₄ 烷基同系物的一般重量范围是占所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的约 4.0 到约 40.0wt%, 约 4.0 到 30.0wt% 或约 5.0 到约 20.0wt%。

[0063] 组分 (B) 的甲基丙烯酸烷基酯的平均链长度为约 20 到约 22 个碳原子或约 20 到约 21 个碳原子。

[0064] 在一个优选的实施方式中,(A) 和 (B) 的总和等于所形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的 100.0wt%。

[0065] 本发明的聚甲基丙烯酸酯 PPD 共聚物可任选地包含甲基丙烯酸 C₁-C₁₀ 烷基酯类,或其他可聚合的非烷基甲基丙烯酸酯单体。

[0066] 所述聚甲基丙烯酸烷基酯可主要由单体 (A) 和 (B) 构成。例如,(A) 和 (B) 的总和等于 100%。

[0067] 在烷基酯基团中包含 12 个或更多个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯共聚单体通常通过标准的酯化方法,采用工业级的长链脂肪醇制得。这些市售的醇是在烷基基团中包含 12 到 30 个碳原子的链长不同的醇的混合物。因此,对于本发明的目的,甲基丙烯酸烷基酯共聚单体倾向于不仅包括所提及的各甲基丙烯酸烷基酯类,而且还包括与其他甲基丙烯酸烷基酯类的混合物。

[0068] 可使用常规的自由基聚合方法来制备本发明的共聚物。甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合可在各种条件下进行,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。

[0069] 在溶液聚合中,反应混合物包括稀释剂、甲基丙烯酸烷基酯单体、聚合引发剂,通常还包括链转移剂,以及任选地包括交联剂。

[0070] 所述稀释剂可以是任何惰性烃液体。稀释剂对总单体用量的重量比可为约 90 : 10 到约 60 : 40。术语总单体用量指初始(即未反应的)反应混合物中所有单体的总量。

[0071] 在通过自由基聚合制备本发明的共聚物时,各甲基丙烯酸烷基酯单体可同时或相继聚合,或者所述单体可随时间进料至反应容器。例如,甲基丙烯酸 C₁₂-C₃₀ 烷基酯单体的共混合物可与引发剂进料一起随时间进料至反应容器。

[0072] 适合的聚合引发剂包括受热时分解产生自由基的引发剂,例如过氧化物,如过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯(t-butylperoctoate)和氢过氧化异丙苯;或者偶氮化合物,如偶氮异丁腈和 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。所述混合物包括占总单体混合物的约 0.01wt% 到约 5.0wt% 的引发剂。例如,可以预见 0.02wt% 到约 4.0wt%, 0.02wt% 到约 3.5wt%。通常使用 0.02wt% 到约 2.0wt%。

[0073] 适合的链转移剂包括本领域常用的那些,例如硫醇类(mercaptane)和醇类。例如,可将十三烷基硫醇、十二烷基硫醇和乙硫醇用作链转移剂。可根据所合成聚合物所需的分子量,以及该聚合物所需的剪切稳定性水平来选择所用的链转移剂量,即如果需要更剪切稳定的聚合物,那么需要向反应混合物中加入更多的链转移剂。链转移剂以占单体混合物的0.01-3.0wt%的量加入反应混合物或单体进料中。

[0074] 作为示例性的而非限制性的,将所有组分充入装配有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中,并在搅拌下于氮气氛围中加热至约50°C到约125°C、持续约0.5小时到约15小时,以进行聚合反应。

[0075] 作为上述过程的产物得到本发明共聚物在稀释剂中的粘性溶液。

[0076] 为了形成本发明的润滑油,用本发明的共聚物以常规方式对基础油进行处理,即通过将共聚物加入基础油中来提供具有所需低温性能的润滑油组合物。所述润滑油中每100重量份基础油包含约0.01到约5.0重量份,例如约0.01到约2.0,更通常约0.02到约0.5重量份的净共聚物(即排除了稀释剂油)。显然,优选的剂量取决于所述基础油。

[0077] 在特别优选的实施方式中,所述共聚物以在稀释剂中的相对浓缩的溶液形式加入基础油中。所述稀释剂油可以是任何如下所述的适合用作基础油的油类。

[0078] 优选的基础油包括矿物油、聚 α -烯烃合成油以及它们的混合物。适合的基础油还包括通过合成蜡与疏松石蜡的异构化得到的基料(basestock),以及通过粗品的芳香组分和极性组分的氢化裂解(而非溶剂萃取)产生的基料。通常,所述矿物基础油和合成基础油在100°C均具有约1到约40cSt的运动粘度,然而通常的应用都要求每种油在100°C均具有约2到约20cSt的粘度。

[0079] 可用于本发明的矿物油包括所有常用的矿物油基料。这可以包括化学结构为环烷烃、链烷烃或芳香烃形式的油类。

[0080] 环烷烃油类由排列成环状构型的亚甲基基团以及连接到该环上的链烷烃基侧链构成。其倾点通常低于链烷烃油类的倾点。链烷烃油类包括饱和的、直链或支链的烃类。高分子量的直链烷烃提高了油类的倾点,并且通常通过脱蜡来去除。芳香油类是具有半饱和特征的闭环碳环烃类,并且可以具有侧链。相比链烷烃和环烷烃油类,这种油通常易于降解导致腐蚀性的副产物。

[0081] 基料通常包含含有一定比例的所有三种油类(链烷烃、环烷烃和芳香烃)的化学组合物。对于基料类型的论述,参见A. Schilling的MotorOils and Engine Lubrication, Scientific Publications, 1968, 2.2-2.5节。

[0082] 所述聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物可用在链烷烃、环烷烃和芳香烃类型的油类中。例如,所述聚甲基丙烯酸酯共聚物可用在I-V类基础油中。这些类是本领域技术人员公知的。此外,所述聚甲基丙烯酸酯共聚物可用在气转液油(gas to liquid oils)中。

[0083] 气转液油(GTL)是本领域公知的。气体源包括诸多材料如天然气、甲烷、 C_1 - C_3 烷烃类、掩埋气等等。通过气转液(GTL)方法如美国专利6,497,812中所述的方法,这类气体可转化为适合用作润滑剂基础油的液态烃产品。

[0084] 衍生自气体源的基础油(下文中称为“GTL基础油”)通常具有高于约130的粘度系数,低于约0.3重量%的硫含量,包含高于约90wt%的饱和烃(异链烷烃类),通常约95.0到约100.0wt%的支链脂肪烃类,倾点低于-15° -20°C。

[0085] GTL 基础油可与更常规的基础油混合,如 American Petrol Institute 指定的 I-V 类。例如,润滑剂组合物的基础油组分可包括 1-100 重量%的 GTL 基础油。

[0086] 润滑油组合物可至少部分衍生自气体源,并且包含本发明的聚甲基丙烯酸酯作为倾点降低剂。

[0087] 油可以通过常规方法使用酸、碱和粘土或诸如氯化铝的其它试剂来精制,或者它们可以是例如通过用诸如苯酚、二氧化硫、糠醛、二氯二乙醚等的溶剂进行溶剂萃取产生的萃取油。它们可以是氢化处理的或加氢精制的、通过冷冻或催化脱蜡过程脱蜡的或者氢化裂解的。所述矿物油可以由天然原油来源产生,或者由异构化的蜡材料或其它精制过程的残余物构成。优选的合成油类是也称为聚 α -烯烃 (PAO) 的 α -烯烃的低聚物,特别是 1-癸烯的低聚物。

[0088] 所述基础油可衍生自精制的、再精制的油类,或者它们的混合物。未精制油直接得自天然来源或者合成来源(如煤、页岩、沥青砂沥青)而未经进一步纯化或处理。未精制油的例子包括直接从干馏操作获得的页岩油、直接从蒸馏获得的石油系油或者直接从酯化过程获得的酯油,这些油中的每一种都直接使用而不经进一步处理。精制油类似于未精制油,只是精制油经过一个或多个纯化步骤的处理以改善一种或多种特性。适合的纯化技术包括蒸馏、氢化处理、脱蜡、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤,所有这些技术都是本领域技术人员公知的。再精制油是通过在类似用于获得精制油的过程中对废油 (used oils) 进行处理得到的。这些再精制油也称为再生油或者再加工油,并且通常利用用于去除废添加剂和油分解产物的技术进行进一步加工。

[0089] 还可以向所述组合物中加入至少一种额外的惯用油添加剂。所述润滑剂组合物(如润滑脂油、齿轮用油、金属加工用油和液压油)可进一步包括其他添加剂,其中加入这些添加剂来进一步改善他们的基本性能。这类添加剂包括:其他抗氧化剂、金属钝化剂、防锈剂、粘度系数增强剂、其他倾点降低剂、分散剂、洗涤剂、其他极压添加剂和抗磨添加剂。这类添加剂可以其惯用量加入,在每种情况下为约 0.01-10.0 重量%,优选 0.1-1.0 重量%。其他添加剂的例子如下:

[0090] 1. 酚类抗氧剂的例子:

[0091] 1.1 烷基化的单酚类:2,6-二叔丁基-4-甲酚、2-丁基-4,6-二甲苯酚、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-甲酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲苯酚、2,6-双十八烷基-4-甲酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲酚、直链壬基酚类或者侧链分枝的壬基酚如 2,6-二壬基-4-甲酚、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,以及它们的混合物;

[0092] 1.2 烷基硫代甲基酚类:2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚、2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基-苯酚;

[0093] 1.3 对苯二酚类和烷基化对苯二酚类:2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁

基-4-羟苯基硬脂酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)己二酸酯；

[0094] 1.4 生育酚类： α -、 β -、 γ -或 δ -生育酚，以及它们的混合物（维生素E）；

[0095] 1.5 羟基化的硫代二苯醚：2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲酚)、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；

[0096] 1.6 亚烷基双酚类：2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲酚)、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 -甲基苯甲基)-4-壬基酚]、2,2'-亚甲基-双[6-(α , α -二甲基-苯甲基)-4-壬基酚]、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-十二烷基硫基丁烷、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'-甲基苯甲基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二酸酯、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-正十二烷基硫基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷；

[0097] 1.70-、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-硫基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基-硫基乙酸酯、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-硫基乙酸酯；

[0098] 1.8 羟基苄基化的丙二酸酯类：双十八烷基-2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸酯、双十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-丙二酸酯、双十二烷基-硫基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苄基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯；

[0099] 1.9 羟基苄基芳香化合物：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；

[0100] 1.10 三嗪化合物：2,4-双辛基硫基-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-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-羟基苄基乙基)-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-双环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯；

[0101] 1.11 酰氨基酚类:4-羟基月桂酸苯胺、4-羟基硬脂酸苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-氨基甲酸辛酯;

[0102] 1.12 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯类:与多元醇的酯类,例如与1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、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-2,6,7-三氧双环[2.2.2]辛烷;

[0103] 1.13 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸、 γ -(3,5-二环己基-4-羟苯基)丙酸、3,5-二叔丁基-4-羟苯基乙酸的酯类:与一元或多元醇,例如与甲醇、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、硫代二乙二醇、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-2,6,7-三氧双环[2.2.2]辛烷;

[0104] 1.14 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺类:N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)己二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)肼;

[0105] 1.15 抗坏血酸(维生素C);

[0106] 1.16 Aminic 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'-二环己基-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-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、二(4-甲基苯基)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、叔辛基化的N-苯基-1-萘胺、单-和二-烷基化的叔丁基/叔辛基-二苯基胺类的混合物、单-和二-烷基化的壬基二苯基胺类的混合物、单-和二-烷基化的十二烷基二苯基胺类的混合物、单-和二-烷基化的异丙基/异己基-二苯基胺类的混合物、单-和二-烷基化的叔丁基二苯基胺类的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单-和二-烷基化的叔丁基/叔辛基-吩噻嗪的混合物、单-和二-烷基化的叔辛基-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。

[0107] 2. 其他抗氧化剂的例子:脂肪族或芳香族亚磷酸酯类、硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯类或者二硫代氨基甲酸的盐类、2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,11-三硫代十三烷和2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫代十六烷。

[0108] 3. 金属钝化剂的例子,例如用于铜:

[0109] 3.1 苯并三唑类及其衍生物:2- 巯基苯并三唑、2,5- 二巯基苯并三唑、4- 或 5- 烷基苯并三唑类(例如甲苯并三唑)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;苯并三唑或者甲苯并三唑的曼尼希碱如 1-[二(2- 乙基己基) 氨基甲基] 甲苯并三唑和 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- 环己氧基丁基)- 甲苯并三唑;

[0110] 3.2 1,2,4- 三唑类及其衍生物:3- 烷基-(或者- 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;酰基化的 3- 氨基-1,2,4- 三唑;

[0111] 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;

[0112] 3.4 含硫的杂环化合物: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;

[0113] 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。

[0114] 4. 防锈剂的例子:

[0115] 4.1 有机酸类、它们的酯类、金属盐类、胺盐类和酸酐类:烷基- 和烯基丁二酸类及它们与醇的偏酯类、二醇类或羟基羧酸类、烷基- 和烯基丁二酸类的部分酰胺类、4- 壬基苯氧基乙酸、烷氧基- 和烷氧基乙氧基- 羧酸类如十二烷氧基乙酸、十二烷氧基(乙氧基) 乙酸以及它们的胺盐类,以及 N- 油酰- 肌氨酸、去水山梨糖醇单油酸酯、环烷酸铅、烯基丁二酸酐类,如十二碳烯基丁二酸酐、2-(2- 羧乙基)-1- 十二烷基-3- 甲基甘油及其盐类,特别是其钠盐和三乙醇胺盐。

[0116] 4.2 含氮化合物:

[0117] 4.1 脂肪族或酯环族叔胺类和有机酸及无机酸的胺盐类,例如油溶性的烷基铵羧酸盐类和 1-[N,N- 双(2- 羟乙基) 氨基]-3-(4- 壬基苯氧基) 丙-2- 醇;

[0118] 4.2.2 杂环化合物:取代的咪唑啉类和噁唑啉类,如 2- 十七烷基-1-(2- 羟乙基)- 咪唑啉;

[0119] 4.2.3 含硫化合物:二壬基萘磺酸钡、石油磺酸钙、烷基硫- 取代的脂肪族羧酸、脂肪族 2- 磺基羧酸的酯类及其盐类。

[0120] 5. 粘度系数增强剂的例子:聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、含氮的聚甲基丙烯酸甲酯类、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、烯炔共聚物如乙烯- 丙烯共聚物、苯乙烯- 异戊二烯共聚物、水合的苯乙烯- 异戊二烯共聚物、苯乙烯/ 丙烯酸酯共聚物和聚醚。同时还具有分散剂和/ 或抗氧化性能的多功能粘度改进剂是公知的,并且可以任选地额外应用在本发明产物中。

[0121] 6. 倾点降低剂的例子:聚甲基丙烯酸酯类、乙烯/ 醋酸乙烯酯共聚物类、烷基聚苯乙烯类、延胡索酸酯共聚物类、烷基化的萘衍生物。

[0122] 7. 分散剂/ 表面活性剂的例子:聚丁烯基丁二酸酰胺类或者酰亚胺类、聚丁烯基磷酸衍生物、镁、钙和钡的碱性磺酸盐和酚盐。

[0123] 8. 极压和抗磨添加剂的例子：含硫和含卤素的化合物如氯化石蜡、硫化的烯烃或植物油类（大豆油、菜油）、烷基-或芳基-二-或-三-硫化物，苯并三唑类或其衍生物，如双（2-乙基己基）氨基甲基苯并三唑，二硫代氨基甲酸酯类，如亚甲基-双-二丁基二硫代氨基甲酸酯，2-巯基苯并噻唑的衍生物如 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）-1,3,4-噻二唑。

[0124] 9. 摩擦系数降低剂的例子：猪油、油酸、牛脂、菜油、硫化的脂肪、酰胺类、胺类。EP-A-0 565 487 中给出了其他例子。

[0125] 10. 用于水/油金属加工用油和液压油的特殊添加剂的例子：乳化剂：石油磺酸酯类、胺类如聚氧乙烯化的脂肪胺类、非离子的表面活性物质；缓冲剂：如烷醇胺类；杀菌剂：三嗪类、噻唑啉酮类、三硝基甲烷、吗啉、吡啶硫醇（pyridenethiol）钠；加工速度改进剂：钙和钡的磺酸盐类

[0126] 本发明的倾点降低剂可与上述添加剂在润滑剂中直接混合。还可以制备浓缩物或者所谓的“添加剂包（additive pack）”，可将其稀释得到用于目标润滑剂的工作浓度。

[0127] 含有本发明共聚物的润滑油可用于诸多不同的应用，包括自动传动液、手动传送流体、液压油、润脂油、齿轮用油、金属加工用油、机油应用和减震器油。

[0128] 本发明的另一实施方式涉及改善润滑油的低温性能的方法，包括向润滑粘度的油中加入上述聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物。

[0129] 实施例

[0130] 实施例 1：甲基丙烯酸月桂基-山萘基酯共聚物（90/10 单体重量比）的合成

[0131] 将 140g 高温油（中性的氢化处理油）充入反应器中，并在氮气下加热至 95℃。向反应器中的热油中加入 7.7g 油中的 0.406g 过辛酸叔丁基酯。建立两股独立的平行进料来计量给料入所述反应器。第一股进料由 252.0g 甲基丙烯酸月桂基酯、28g 甲基丙烯酸山萘基酯、1.12g 十二烷基硫醇（DDM）和 235.2g 高温油组成，并且在 2 小时内计量给料。第二股进料由 23.14g 油中的 1.22g 过辛酸叔丁基酯组成，并且在 3 小时内进料。第一和第二进料同时开始。在进料 2 小时的末尾，引发剂的第二进料速率翻倍。将反应混合物在 95℃ 再保持 1 小时，随后向反应混合物中再加入 10.64g 油中的 0.56g 引发剂，并在 95℃ 再保持 1 小时。所述甲基丙烯酸月桂基酯的平均链长为约 12.6 个碳原子。所述甲基丙烯酸山萘基酯的平均链长为约 20.3 个碳原子。实施例 1 中形成的聚甲基丙烯酸烷基酯（聚甲基丙烯酸月桂基酯/山萘基酯 90/10）的平均链长为约 13.4 个碳原子。

[0132] 表 I

[0133] 实施例 1 中形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的所得组成为：

[0134]

聚合物组分	基于共聚物总重的 wt%
甲基丙烯酸十二烷基酯	61
甲基丙烯酸十四烷基酯	23

甲基丙烯酸十六烷基酯	7
甲基丙烯酸十八烷基酯	4
甲基丙烯酸二十烷基酯	1
甲基丙烯酸二十二烷基酯	4

[0135] 实施例 2: 甲基丙烯酸月桂基 /C₃₀- 烷基酯共聚物 (90/10 单体重量比) 的合成

[0136] 将 100.0g 高温油 (中性的氢化处理油) 充入反应器中, 并在氮气下加热至 95°C。向反应器中的热油中加入 4.05g 油中的 0.213g 过辛酸叔丁基酯。建立两股独立的平行进料来计量给料入所述反应器。第一股进料由 180.1g 甲基丙烯酸月桂基酯、31.48g 甲基丙烯酸 C₃₀- 烷基酯、1.46g 十二烷基硫醇 (DDM) 和 175.8g 高温油组成, 并且在 2 小时内计量给料。还要对第一股进料进行搅拌和轻微加热, 因为甲基丙烯酸 C₃₀- 烷基酯在室温下并不完全可溶解在基础油中。第二股进料由 12.14g 油中的 0.64g 过辛酸叔丁基酯组成, 并且在 3 小时内进料。第一和第二进料同时开始。在进料 2 小时的末尾, 引发剂的第二进料速率翻倍。将反应混合物在 95°C 再保持 1 小时, 随后向反应混合物中再加入 3.61g 油中的 0.29g 引发剂, 并在 95°C 再保持 1 小时。所述甲基丙烯酸 C₃₀- 烷基酯的平均链长为 30.4 个碳原子。实施例 2 中形成的聚甲基丙烯酸酯共聚物 (90/10 月桂基 /C₃₀ 烷基) 的平均链长为 14.4 个碳原子。

[0137] 表 II

[0138] 实施例 2 中形成的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的所得组成为:

[0139]

烷基链中的碳原子数	基于共聚物总重的 Wt%
12	65.1
14	21.1
16	4.3
18	0.5
20	0.6
22	0.7
24	0.8
26	0.8
28	0.9

30	0.8
32	0.8
34	0.7
36	0.7
38	0.5
40	0.4
42	0.3
44	0.3
46	0.2
48	0.1
50	0.1
52	0.08
54	0.06
56	0.04
58	0.02

[0140] 实施例 3

[0141] 倾点降低剂的应用数据 :低温粘度的比较

[0142] 向氢化处理过的 II 类矿物油中分别加入实施例 1 的共聚物和市售的倾点降低剂。倾点和粘度记录在表 3 中。

[0143] 表 III

[0144] 0.2wt% 的 PPD 在 II 类氢化处理过的矿物油中的性能

[0145]

PPD ¹	倾点 [°C]	在 -35°C 的 低温布氏粘度 [cP]	40°C 的运动粘 度 [cSt]
氢化处理过的 II 类油	-18	太粘稠无法检测	35.48
对比 ² 实施例	-42 (-39)	244 000	35.82
实施例 1	-45	80 600	35.5

[0146] ¹⁾ 实施例 1 和对比实施例的组合物包含处于氢化处理过的油中的 40wt% 聚甲基丙烯酸烷基酯。将 0.2wt% 的这种溶液加入所述氢化处理过的油中以测定粘度和倾点。表 3 中的 0.2wt% 代表 0.8wt% 的活性成分（共聚物）。

[0147] ²⁾ 对比实施例的组合物包含市售的聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物。该聚合物由甲基丙烯酸的长链酯（ $\geq C_{12}$ ）的形成。

[0148] 括号中的倾点表示第二轮的相同实验。据测定市售聚甲基丙烯酸烷基酯共聚物的分布主要为甲基丙烯酸 C_{12} - C_{18} 烷基酯。通过高温分解 GC/MS 未检测到甲基丙烯酸 C_{22} 烷基酯。通过 ASTM D2983 来测定低温布氏粘度。通过 ASTM D445 来测定运动粘度。通过 ASTM D5950 来测定倾点。表 3 显示了相比于市售聚甲基丙烯酸烷基酯，实施例 1（本发明）在低温时具有明显降低的粘度。