

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C10M133/40

//(C10N30:12,30:

02,30:04)

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91107984.X

[45]授权公告日 1999年9月15日

[11]授权公告号 CN 1045105C

[22]申请日 91.12.14 [24]颁证日 99.6.26

[21]申请号 91107984.X

[30]优先权

[32]90.12.14 [33]IT [31]22396-A/90

[73]专利权人 联合科技研究部

地址 意大利罗马

[72]发明人 P·甘比尼 P·科克

A·桑塔布罗吉

审查员 张建国

[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

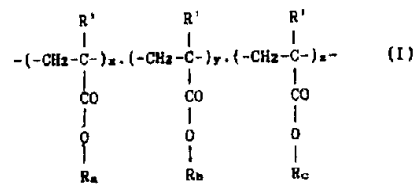
代理人 孙爱

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种多功能润滑油添加剂的制备方法

[57]摘要

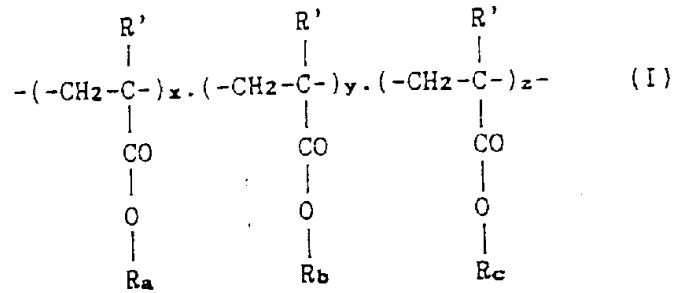
本发明涉及一种通式(I)的具有分散剂和抗氧化剂特性的润滑油粘度指数改进剂及其制备方法及其含有该改进剂的润滑油组合物,式(I)各基团定义见说明书。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备通式 (I) 的多功能润滑油添加剂的方法



其中,

R' 为甲基;

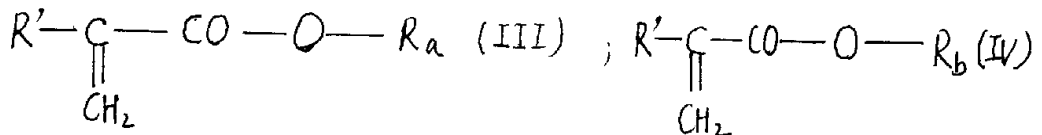
R_a 是衍生自具有 10 到 20 个碳原子的天然或合成的直链或支链的伯醇混合物的烷基;

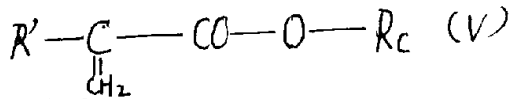
R_b 是甲基;

R_c 是 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 哌啶 - 4 - 醇的基;

x 在 85 ~ 90 % (重量) 之间, y 在 3 到 7 % (重量) 之间和 z 在 4 到 6 % (重量) 之间;

该方法的特征在于在惰性溶剂、游离基引发剂存在下, 在无氧和 70 ~ 130 °C 下, 聚合式 (III)、式 (IV) 和 (V) 化合物





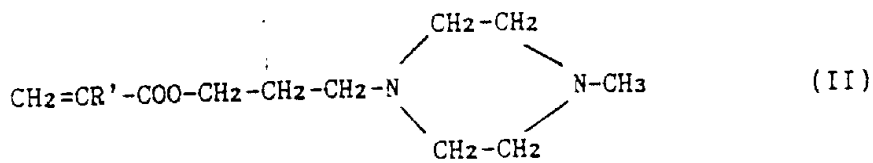
其中 R', Ra, Rb, Rc 定义同上。

2. 按权利要求 1 所述的方法, 其特征在于式 (V) 的酯是下列物质组成的混合物:

50 - 85wt % 的 2, 2, 6, 6, - 四甲基 - 哌啶 - 4 - 醇的甲基丙烯酸酯,

15 - 30wt % 的 N, N - 二甲基氨基乙醇的甲基丙烯酸酯, 或 N - (3 - 羟基丙基) - N' - 甲基 - 哌嗪的甲基丙烯酸酯或其混合物。

3. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中式 (V) 的酯为下式 (II) 的化合物:



其 R' 是甲基。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中所述的游离基引发剂在加热前或加热后加入, 其量相对于总量 100 份 (重量) 式 (III), 式 (IV) 和式 (V) 酯为 0.2 ~ 3 份 (重量)。

5. 按照权利要求 1 或 4 的方法, 其中所述的游离剂引发剂选自: 过辛酸叔丁基酯, 过 (2 - 乙基) 己酸叔丁基酯, 过异壬酸叔丁基酯, 过苯甲酸叔丁基酯, 偶氮 - 双 - 异丁腈, 过氧化二苯甲酰, 过氧化二月桂酰和过氧化二羧酸双 (4 - 叔丁基环己烷) 酯。

6.按照权利要求1所述的方法,其特征在于共聚反应是在旨在调节共聚物分子量的硫化物存在下进行的,所述硫化物占式(III),式(IV)和式(V)酯总量的0.005~0.6%(重量)。

7.按照权利要求6所述的方法,其中所述硫化物占式(III),式(IV)和式(V)酯总量的0.1~0.4%(重量)。

8.按照权利要求7或8所述的方法,其中所述硫化物为脂肪族硫醇,硫代甘醇和硫化酚。

9.按照权利要求1所述的方法,其中所述的惰性溶剂为矿物油。

一种多功能润滑油添加剂的制备方法

本发明涉及具有分散剂和抗氧化剂性能的润滑油粘度指数改进剂 (V. I. I)。加油溶性聚合物 V. I. I 到润滑油中能改进其温变时流变性能是本领域公知的, 这样的聚合物的例子有丙烯酸的或甲基丙烯酸的烷基酯聚合物或共聚物, 由于在烷基中含有大量的碳原子, 使它们变得油可溶。将含氮可共聚单体引入到所述的油溶性聚合物中, 以使得最终产品除了粘度指数得到改进外还改进了分散性, 这也是本领域公知的。公知的作为分散剂单体的所述含氮可共聚单体通常选自: 乙烯基咪唑, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基吡啶和 N, N-二烷基-氨基乙基-甲基丙烯酸酯。这样的实施描述在如英国专利 1, 272, 161 和 1, 333, 733, 美国专利 3, 732, 334 和比利时专利 874, 068。

用于内燃机中以便在发动机运转期间降低油泥生成和润滑油氧化的 V. I. I 共聚物同时具有分散剂和抗氧化剂性能, 这也是已知的。

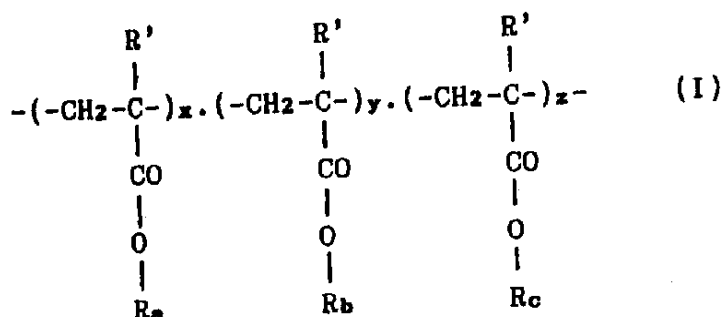
例如, 美国专利 4, 699, 723 描述了用含氮原子和硫原子的单体如 4-甲基-5-乙烯基噻唑接枝的乙烯-丙烯共聚物, 除了具有粘度指数改进作用外还具有分散剂和抗氧剂特性。

使用这些聚合物 (通常称为多功能聚合物) 也改进了含在润滑油中的特定添加剂 (例如抗磨剂如二硫代磷酸锌, 分散剂如多异丁烯基琥珀酰亚胺, 降解剂如磺酸钙, 抗氧化剂如空间位阻酚等) 的性能且

可能降低其所需用量。

本发明提供用于润滑油的无硫聚合物添加剂，它能有效地改进润滑油粘度指数同时具有分散剂和抗氧化剂性能。也发现了制备所述添加剂的简单且方便的方法。

因此，本发明首先提供衍生自不饱和酯共聚的通式如下的具有分散剂和抗氧化剂性能的聚合物粘度指数改进添加剂，



所述的通式 (I) 代表反应的单体的类型和量但不表示其在最终聚合物链中的排列。其中，

R' 可相同或不同为氢原子或烷基；

R_a 是烷基或具有 6 到 25 个碳原子的直链或支链的一种混合烷基；

R_b 是具有 1 到 4 个碳原子的烷基或与 R_a 相同；

R_c 为有 1 或 2 个氮原子和 4 到 20 个碳原子的一个或多个直链、支链或环状烷基；

x, y, z 代表各种可聚合单体单元的重量百分数。x 在 80~95% 之间，y 在 0 到 12% 之间和 z 在 2 到 8% 之间。

按照本发明优选的实施方案：

x 在 85~95% (重量, 下同) 之间, y 在 3 到 7% 之间和 z 在 4 到 6% 之间;

R' 是甲基, 因此由通式 (I) 所表示的所有的可聚合酯都是甲基丙烯酸酯;

R_a 是衍生自具有 10 到 20 个碳原子的天然或合成的直链或支链伯醇混合物的烷基;

R_b 是甲基;

R_c 是 2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶-4-醇基, 因此可聚合单体 $\text{CH}_2 = \text{CR}' - \text{COOR}_c$ 是 2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶-4-醇甲基丙烯酸酯。

在本发明另一个优选的实施方案中, 甲基丙烯酸酯 R_c 是如下物质组成的混合物:

50—85 Wt. % 的 2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶-4-醇的甲基丙烯酸酯。

15—50 Wt. % 的 N, N-二甲基-氨基乙醇的甲基丙烯酸酯, 或 N-(3-羟基丙基)-N'-甲基-哌啶的甲基丙烯酸酯或其混合物。

本发明还提供一种制备通式 (I) 的多功能添加剂的方法。该方法包括聚合 (甲基) 丙烯酸 R_a, R_b 和 R_c 酯的混合物, (甲基) 丙烯酸 R_a 酯的量为 80—95% (重量, 下同), (甲基) 丙烯酸 R_b 酯为 0—12% 和 (甲基) 丙烯酸 R_c 酯为 2—8%。

在本发明优选的实施方案中, 聚合混合物由下列物质组成:

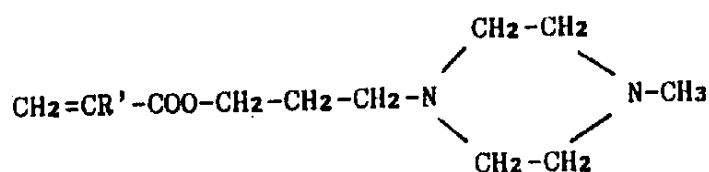
85—90 Wt. % 的 (甲基) 丙烯酸 R_a 酯, 即具有 10 到 20 个碳原子的天然或合成直链或支链伯醇混合物的 (甲基) 丙烯酸酯,

3—7 Wt. % (甲基)丙烯酸 R_b 酯, 即甲醇的(甲基)丙烯酸酯。

(甲基)丙烯酸 R_c 酯, 即2, 2, 6, 6—四甲基—哌啶—4—醇的(甲基)丙烯酸酯或50—85 Wt. %的2, 2, 6, 6—四甲基—哌啶—4—醇的(甲基)丙烯酸酯, 余下的15—50 Wt. %的是由N, N—二甲基—氨基乙醇的(甲基)丙烯酸酯或N—(3—羟基丙基)—N'—甲基哌啶, 或其混合物组成的物质。

(甲基)丙烯酸 R_c 酯的总量占有(甲基)丙烯酸酯混合物的4—6 Wt. %。

本发明也提供一种通式(II)的新的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯:



其中 R' 是氢原子或甲基, 它属于(甲基)丙烯酸 R_c 酯类, 因此当它与其它丙烯酸酯或丙烯酸烷酯聚合时可作为有用的分散剂功能的单体, 它可通过通常的有机化学反应制备。为有效地聚合, 这些单体可脱气(既可单独进行也可一起进行), 然后混合并用惰性有机溶剂稀释, 该溶剂优选矿物油(如在 100°C 下为5.4 cS的溶剂中性油(SN))。然后该反应混合物在无氧和游离基引发剂(加热前或加热后加入)存在下加热到 $70-130^\circ\text{C}$, 直到60—100%的(甲基)丙烯酸酯转移到相应的共聚物中。适宜于这一目的的游离基催化剂通常选自: 过辛酸叔丁基酯, 过(2—乙基)己酸叔丁基酯, 过异壬酸叔丁基酯, 过苯甲酸叔丁基酯, 偶氮—双—异丁腈, 过氧化

二苯(甲)酰、过氧化月桂酰和过氧二羧酸双(4-叔丁基环己基)酯且它的用量相对于每100份重量甲基丙烯酸酯为0.2到3份(重量)。

在反应混合物中可有硫化物如脂肪族硫醇、硫代甘醇和硫代酚(如叔十二烷基硫醇和乙二硫醇)，它们的目的在于调节共聚物的分子量。当这些硫化物在反应混合物中相对于100份(重量)的(甲基)丙烯酸酯以0.01到0.5份(重量)存在时，通常呈现其活性。反应的进度可用红外分析来监测。在上述温度及其它条件下，在0.5到4小时内，单体转化通常达到所述值。用这样的方法，可获得通式(I)的添加剂在惰性溶剂中的溶液。共聚物可通过已知方法如除去溶剂(减压下)来分离。

这样的添加剂可加到润滑油中，但这种添加最好使用含25—95%(重量)且优选40—70的溶在稀释溶剂中的添加剂浓缩物更方便。在本发明优选的实施方案中可使用与制备通式(I)的添加剂相同的情性溶剂。

本发明也提供一润滑油组合物，它含主要量的润滑油和某一有效量的所述添加剂作为V. I. I., 分散剂和抗氧化剂。相对于这样的聚合物，这一有效量通常在0.5到10%(重量)之间，优选在1.2到6%之间。本发明的添加剂可与其它常规的添加剂如分散剂、降解剂、抗磨剂、抗氧化剂等一起用于最终的润滑油中(如机动车使用的润滑油)。下列实施例旨在说明本发明。

实施例 1

向一带导热油加热套和锚式搅拌器，测温热电偶及氮气注射器的反应器中加入148g SN150矿物油，130.31g C₁₂—

C₁₀ 直链甲基丙烯酸醇单体和 1.7 g 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇的甲基丙烯酸酯, 该系统在注入氮气的同时搅拌 1 小时。在反应进行的同时, 将 5 g N-(3-羟基丙基)-N'-甲基-哌嗪的甲基丙烯酸酯, 15 g 甲基丙烯酸甲酯和 0.9 g 作为聚合引发剂的过辛酸叔丁基酯 (TBPO) 分别进行脱气。然后将脱气的单体加到反应器中, 将其温度升到 100°C 并加入引发剂。聚合立即开始并急剧放热。因此温度控制系统必须维持这一温度不变直到反应完全 (2-3 小时)。反应进度用红外分析跟踪, 甲基丙烯单体双键的谱带在 1320-1340 cm⁻¹ 处消失。

在 SN 150 中的聚合物终溶液在 100°C 下运动粘度为 783.83 厘泡。

对作为粘度指数改进剂的添加剂的评价

在 100°C 下, 在 SN 150 中 10% 溶液的运动粘度:

14.77 厘泡。

在 40°C 下, 在 SN 150 中 10% 溶液的运动粘度: 84.74 厘泡

在 -20°C 下, 在 SN 150 中 10% 溶液的运动粘度:

2900 厘泊, 粘度指数: 184。

分散剂性能的评价

添加剂的分散剂性能用所谓沥青质试验评价

沥青质是在作为催化剂的环烷酸铜存在下环烷烃油氧化而产生的。试验方法如下: 将 50 mg 欲测定其分散剂性能的共聚物在微热和搅拌下加到 20 g SN 150 中。另外将 30 mg 沥青质溶在 10 ml 二氯甲烷中制备一溶液并将其加到溶解的聚合物中。将溶液

在 150 °C 的烘箱中放置 1 小时以除去挥发性物质，然后冷却。将其移到浊度计的小池中并从仪器上读出浊度值，该值随聚合物分散能力的下降而上升。第一次读完后，将溶液在 7500 r.p.m 下离心分离 10 分钟，然后再用浊度计进行第二次测量。分散指数由下列方程给出：

$$D. I = (\text{离心分离后浊度值} / \text{离心分离前浊度值}) \times 100.$$

绝对浊度值也被认为是一个品质因数，对于相同的 D. I. 值的添加剂，绝对浊度低的添加剂是优选的。

用这种方法制备的共聚物的分散指数为 100，绝对浊度为 25 / 25。市售添加剂的分散指数为 100 和绝对浊度为 73 / 73。

抗氧化剂性能的评价

使用在 S N 450 中形成 20 % 的添加剂溶液，该溶液含 0.38 % 的环烷酸亚铁作催化剂。得到的该溶液控制在 165 °C 下并保持 16.5 升 / 小时的空气流中。每隔 1 小时取样一次，并检测其在 1700 cm^{-1} 处红外氧化吸收谱增大。结果与无添加剂的油试样比较如下：

无添加剂试样：

2 小时后的红外吸收 = 14.59；20 小时后 = 83.93，

有添加剂试样：

2 小时后的红外吸收 = 13.26；20 小时后 = 65.99。

对所制备的添加剂再一次评价其抗氧化剂性能，差热分析用于确定与本底氧化物相应的放热峰起始温度。分析是对含 0.38 % 环烷酸亚铁的 20 % 的聚合物 S N 450 溶液在 10 巴的氧气压力下并以

5°C/分的加热速率在50~350°C范围内进行的。无添加剂的油的起始温度为174.7°C,而有添加剂的油的起始温度为180.2°C。

发动机试验

为评价在实施例1中制备的聚合物A的发动机性能,使用SAE 15W50级润滑剂,它含有6.5W±%的待测试的聚合物和10.5W±%的常规添加剂,该常规添加剂由二硫代磷酸锌,高碱性磺酸钙,多异丁烯基琥珀酰亚胺和空间位阻酚组成。还使用6.5% (以乙烯-丙烯共聚物为基)的常规粘度指数改进剂。

用于评价润滑剂操作特性的发动机试验是:VE序列(ASTM STP 315H PT III方法),IIIE序列(ASTM STP 315H PT II方法),Mercedes M102E黑色油泥试验(CECL-41-T-88方法)和Petter WI (CECL-02-A-78方法)。这些试验是众所周知的,结合官方CCMC技术规范,评价润滑剂的分散剂和抗氧化剂特性,如果在实验结束后,发动机各部件的评价结果落在技术规范所规定的范围内,则认为是令人满意的。

对所述润滑剂的实验结果和对G4类润滑剂的CCMC技术规范限定值给出在下表中。

表1—VE序列(Sequence)

	有添加剂润滑油的 结果	技术规范限
发动机平均油泥	9.14	9最小
往复杆盖油泥	8.10	7最小

活塞裙平均积炭	6.58	6.5 最小
发动机平均积炭	6.01	5 最小
护油环阻塞%	0	15 最大
油隔网阻塞%	2	20 最大
压缩环的碰撞次数	0	0
凸轮平均磨损量,微米	130	130 最大
凸轮最大磨损量,微米	335.3	380 最大

表2—IIIE 序列

	有添加剂润滑油的 结果	技术规范限
在40°C时粘度增加%	144	300 最大
活塞裙积炭	8.9	8.9 最大
活塞环区积炭	3.67	3.5 最小
油泥	9.51	9.2 最小
活塞环撞击	0	0
活塞挑撞击	0	0
凸轮和活套挑平均磨损量,微米	9.3	30 最大
凸轮和活套挑最大磨损量,微米	49	60 最大

表3—MERC M102E (黑色油泥)

	有添加剂润滑油的	技术规范限
	结 果	
发动机油泥品质	9.3	9 最小

表 4—P E T T E R W I

	有添加剂润滑油的	技术要求限
	结 果	
轴承损失量, mg	19.8	25 最大
在 40°C 下粘度增加%	8.7	没规定

实施例 2

向一装有导热油夹套、锚式搅拌器，测温热电偶和氮气注射器的反应器中加入 148 g SN 150 矿物油，125.09 g C₁₂—C₁₆ 直链甲基丙烯酸醇单体和 11.8 g 2, 2, 6, 6—四甲基—哌啶—4—醇的甲基丙烯酸酯，在氮气注入的同时，将该导流搅拌 1 小时。将 15 g 甲基丙烯酸甲酯和作为聚合引发剂的 0.9 g 过辛酸叔丁基酯分别脱气。然后加入甲基丙烯酸甲酯并将反应混合物升温到 100°C。在该温度下加入催化剂。聚合立即开始并急剧放热，因此应开动温度控制导流以维持这一温度不变直到反应完成（2—3 小时）。反应进度用红外分析跟踪，与甲基丙烯酸单体双键有关的谱带的消失在 1320—1340 C m⁻¹ 处观察到了。

所得产品的特性按实施例 1 所述的方式测定。结果如下：

在 100°C 下未稀释的粘度：1100 厘施

在 100°C 下在 SN 150 中 10% 的溶液的粘度：13.93 厘施

在40℃下在SN150中10%的溶液的粘度：78.92厘施
粘度指数：183

在-20℃下在SN150中10%的溶液的粘度：3000厘泊
分散指数(D.I)：100%

绝对浊度值：118/118

氧化稳定性。

无添加剂润滑油试样：2小时后的红外吸收14.59，
20小时后为83.93。

含20wt%的聚合物
润滑油试样：2小时后的红外吸收7.20，
20小时后71.40。

差热分析：起始温度=189.2℃

实施例3

N-(3-羟基丙基)-N'-1-甲基哌嗪的甲基丙烯酸酯的制备
将N-(3-羟基丙基)-N'-1-甲基哌嗪和甲基丙烯酸甲酯以
1:2的摩尔比引入到一个装有导热油加热夹套、锚式搅拌器、测温
热电偶和带有回流头的蒸馏塔的园筒形玻璃反应器中，将作为聚合引
发剂的0.05%（重量，以反应物料为基）吩噻嗪与碱性催化剂如
二月桂酸二丁基锡酯一起加入反应器中，该催化剂与原料醇的摩尔比
为1:135。通过联到塔顶冷凝器的真空泵使压力降到560mm
Hg，且将系统逐渐升温至95℃。反应物料在该温度下沸腾，在塔
顶冷凝的甲醇-甲基丙烯酸甲酯共沸物的重量比为85:15。当塔
顶温度稳定在约54—55℃即共沸点时，这可通过回流分离器抽
出。反应急剧完成。反应进度可通过气相色谱分析跟踪。在反应9小
时后，当转化的醇起过98%，过量的甲基丙烯酸甲酯、未反应的醇

和其余的残留的甲醇通过减压蒸馏除去。蒸馏用这种方法获得的甲基丙烯酸酯。

沸点：116°C / 2 mm Hg

蒸馏后的产率：95%

元素分析（括号内为理论值）：C = 63.4 (63.6)；H = 10.1 (9.8)；

N = 12.1 (12.3)

I. R (液膜)：特征吸收在 1720 cm^{-1} (羰基) 处和在 1640 cm^{-1} (C=C 双键) 处