



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1837339 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200510129177. 2

说明书说明书第 5 页第 2 段, 第 8 页第 10-14 行.

(22) 申请日 2005. 08. 26

CN 1260354 A, 2000. 07. 19, 权利要求 12、实

施例 2, 说明书第 2 页倒数第 2 段.

(30) 优先权数据

MI2004A001672 2004. 08. 27 IT

审查员 贾钧琳

(73) 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利布林迪西

(72) 发明人 T·塔纳格里亚

(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 宁家成

(51) Int. Cl.

C10M 143/00 (2006. 01)

C10N 30/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0638611 A1, 1995. 02. 15, 说明书摘要.

US 3772196, 1973. 11. 13, 说明书摘要.

US 5035820, 1991. 07. 30, 说明书第 2 栏第
64-68 行.

WO 96/17041 A1, 1996. 06. 06, 权利要求 5、

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

适合于改性润滑油的具有改进的形状稳定性的
的乙烯-丙烯共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备粘度指数改进剂
(V. I. I.) 添加剂的方法, 该方法包括在高剪切条
件下处理包括如下组分的组合物: (i) 一种或多
种 EP(D)M 聚合物和 (ii) 一种或多种聚乙烯基芳
烃/氢化的共轭二烯/聚乙烯基芳烃嵌段共聚物,
(i)/(ii) 的重量比为 98:2 至 80:20, 优选 97:3
至 90:10, 上述方法在 150°C 至 400°C, 优选 180°C
至 320°C 范围内的温度下进行。

1. 一种制备粘度指数改进剂添加剂的方法,该方法包括在高剪切条件下处理由如下组分组成的组合物:(i)一种或多种 EP(D)M 聚合物和(ii)一种或多种聚乙烯基芳烃/氢化的聚共轭二烯/聚乙烯基芳烃嵌段共聚物,(i)/(ii)的重量比为 98 : 2 至 80 : 20,上述方法在 150℃至 400℃范围内的温度下进行,其中所述高剪切条件是指剪切值高于 75s^{-1} 。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中 (i)/(ii) 的重量比从 97 : 3 至 90 : 10。
3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,该方法在 180℃至 320℃范围内的温度下进行。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中 EP(D)M 聚合物选自 EPM(乙烯-丙烯)共聚物和 EPDM(乙烯-丙烯-非共轭二烯)三元共聚物,其中乙烯的重量含量为 85%至 40%。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中乙烯的含量为 76%至 45%。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该方法在高于 400s^{-1} 的剪切值下进行。
7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,进行该方法的时间不超过 150 秒。
8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于,进行该方法的时间不超过 90 秒。
9. 根据权利要求 1 的方法,其中存在于所述嵌段共聚物中的聚乙烯基芳烃是聚苯乙烯。
10. 根据权利要求 1 的方法,其中存在于所述嵌段共聚物中的氢化的聚共轭二烯选自氢化的聚丁二烯、氢化的聚异戊二烯和氢化的异戊二烯-丁二烯共聚物。
11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,该方法在挤出机中进行。
12. 根据权利要求 1 的方法,其中所述 EP(D)M 聚合物是无定形的,具有 62%至 40%的乙烯重量含量。
13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述 EP(D)M 聚合物是无定形的,具有 55%至 45%的乙烯重量含量。
14. 根据权利要求 1 的方法获得的产品作为粘度指数改进剂添加剂的用途。

适合于改性润滑油的具有改进的形状稳定性的乙烯-丙烯 共聚物及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种通过在挤出机中降解高分子量的聚合物而获得低分子量的乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物的方法。

[0002] 本发明的方法允许挤出无定形或半结晶 EP(D)M 聚合物（或相关混合物），获得可以用于润滑油添加剂领域的分子量降低的产物。根据本发明的方法得到的、属于乙烯共聚物或三元共聚物的添加剂的特征在于改进的形状稳定性，该改进的形状稳定性使得该产物能够通过塑料材料领域使用的常规设备回收。

[0003] 乙烯的弹性体共聚物和三元共聚物（所谓的 EP(D)M）被广泛用于润滑油添加剂领域（本领域用术语 OCP，即烯烃共聚物表示），并且它们的特性已经被广泛研究。

[0004] 关于分子量方面，当选择用于本领域的产品时，所述添加剂的分子量分布和乙烯含量是非常重要的。

[0005] 聚合物的分子量有助于增加所述添加剂的增稠能力，或者在加热基础油条件下增加粘度的能力。但是，为了确保分子链在润滑的发动机部件的高剪切条件下是稳定的，低的分子量通常是优选的，它们在聚合设备中难以得到。

[0006] 因为这个原因，可以优选在下游改进在聚合设备中在标准条件下获得的聚合物的分子量，并随后将其降解。

[0007] 关于 OCP 添加剂的组成，高的乙烯含量给出更好的高温下流变性能（增稠）；但是，由于这些添加剂是部分结晶性的，它们易于在低温下形成超结构，该超结构在冷启动发动机时降低油的性能，例如可泵抽性。

[0008] 然而不能通过中间的乙烯组成平衡所述性能，因为这些具有能够影响油的倾点下降剂添加剂，危害它们的活性并进一步劣化润滑油的低温流变性能的乙烯序列（媒介）。

[0009] 因此，本领域通常采用与无定形产品混合的半结晶产品来平衡它们的性能（例如 US-A-4507515 和 US-A-3697429）；完全无定形的产品也经常使用。

[0010] 在间歇式素炼机中的降解技术是公知的，其中基础聚合物经受氧化处理。但是，该方法不能达到最佳的生产率，而且在大多数的这样的方法中，聚合物被随后溶解在油中并以浓缩溶液的形式运输，结果增加了运输成本。

[0011] 本领域技术人员众所周知的其它方法是基于标准聚合物在溶液中的剪切降解；但是，在这种情况下，生产率和运输成本也受到影响。

[0012] 总之，允许进行标准 EP(D)M 聚合物的最有利的分子量降低来获得固体 OCP 的方法是挤出方法，该方法例如在专利 CA-A-991792 中提及。

[0013] 但是，该文献没有提供能够回收无定形产品的技术方案。

[0014] 当用于处理半结晶高乙烯产品或普遍具有半结晶基的混合物时，事实上，CA-A-991792 的方法可以被广泛使用，并且实际上被广泛使用。相反，在无定形产品的情况下，具有差的空间稳定性的产品的回收变得十分关键，尤其涉及如此获得的低分子量产物。

[0015] 如果无定形或基本无定形的产品被挤出，挤出本身下游的操作的进行变得非常关键。在该领域最广泛使用的技术中，那些最适当的技术设计在挤出机出口处在水中切割聚

合物。如果聚合物不是无定形的（或在玻璃化转变温度以下），快速冷却引起颗粒的快速硬化，结果可以通过离心作用和 / 或筛选并除去残留水分将其回收。

[0016] 另一方面，尤其是如果无定形产品具有 V. I. I. 应用所要求的低分子量时，无定形产品得不到足够的刚性，因为不可能依靠结晶作用。所述产品不仅变粘，而且具有低的稠度并易于在设备的不同点上形成阻塞。

[0017] 考虑到挤出降解方法可以在非特殊设备中通过改变和修改螺杆和热曲线进行，这种关键的形状就变得更加明显：在这些情况下，经济的方法操作变得更加有利和灵活，提供的用于聚合物材料的普通挤出生产线的材料回收系统还能加工降解的产品。如果最终产物是无定形的或基本上是无定形的，这当然不能发生。

[0018] 由于这个原因，降解到可以用于 V. I. I. 领域的分子量的无定形产品的特征在于后加工，这些后加工允许聚合物直接溶解在油中（如 US-A-4464493 中所述）。但是，在这些情况下，所述方法本身的大多数优点失去了，因为然后必需移走大体积的液体而不是小体积的固体聚合物，并且这种类型的装置明显仅用于这些加工。

[0019] 也可以在聚合反应中获得低分子量 and 无定形的产品。在这种情况下，如此获得的产品具有上述相同的缺点，往往在各产品回收段（汽提塔，挤出等）产生问题。这些生产的特征通常在于低生产率和经常性的运行中断。

[0020] 现已发现一种方法，该方法克服了上述缺点。

[0021] 因此，本发明涉及一种制备粘度指数改进剂（V. I. I.）的方法，该方法包括在高剪切条件下处理包括如下组分的组合物：(i) 一种或多种 EP(D)M 聚合物和 (ii) 一种或多种聚乙烯基芳烃 / 氢化的共轭聚二烯 / 聚乙烯基芳烃嵌段共聚物，(i)/(ii) 的重量比为 98 : 2 至 80 : 20，优选 97 : 3 至 90 : 10，上述方法在 150℃ 至 400℃，优选 180℃ 至 320℃ 范围内的温度下进行。

[0022] 术语“高剪切”是指高于 75s^{-1} ，更优选高于 400s^{-1} 的剪切值。本发明的方法可以使用允许这样的剪切值的聚合材料的普通转化机械，例如连续挤出机或优选双螺杆挤出机或 ko-kneter 型挤出机进行。这些类型的挤出机是能确保足够的素炼作用的挤出机。挤出装置通常包括进料区，在此重量或体积进料计量器确定各种组分量并把它们输送到挤出机入口。

[0023] 单螺杆、双螺杆（同向或反向旋转）、ko-kneter 挤出机加热进料的产品颗粒并把它们送向混合区。作用于所述产品上的组合的温度、混合和压缩作用导致各种聚合物基料的增塑作用，而且通过继续和 / 或强化所述方法，进行密闭混合和降解。所述方法的持续时间必须不超过 150 秒，优选不超过 90 秒，因为这将导致进料的材料不可控降解。

[0024] 在试验所对应的本发明的最简单的实施方案中，所述嵌段共聚物与 EP(D)M 聚合物基料共同进料。但是，可以在进料 EP(D)M 基料之后再把所述嵌段共聚物进料到挤出机的分开的区域，这样足以保证其密闭混合。

[0025] 术语“EP(D)M”是指 EPM（乙烯 - 丙烯）共聚物和 EPDM（乙烯 - 丙烯 - 非共轭二烯）三元共聚物，其中乙烯的重量含量在 85% 至 40% 的范围内，优选在 76% 至 45% 的范围内。可能的非共轭二烯的存在量为最大 12wt%，优选为最大 5wt%，更加优选为 0。EP(D)M 聚合物通常具有以下特性：

[0026] ** 重均分子量 (M_w) 在 70,000 至 500,000 的范围内，优选在 90,000 至 450,000 的

范围内；

[0027] ** 用 M_w/M_n 表示的多分散性低于 5, 优选为 1.8 至 4.9；

[0028] ** 在 230℃ 的温度和 21.6kg 重量下的熔体指数与在 230℃ 的温度和 2.16kg 重量下的熔体指数的比为 18 至 60, 优选 20 至 40。

[0029] 通过带有折射率检测器的 GPC 测定分子量 M_w 。

[0030] 在 EPDM 的情况下, 二烯烃选自：

[0031] 一直链二烯烃, 例如 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯；

[0032] 一支链无环二烯烃, 例如 5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；3,7-二甲基-1,7-辛二烯；

[0033] 一单环脂环族二烯烃, 例如 1,4-环己二烯；1,5-环辛二烯；1,5-环十二碳二烯；

[0034] 一具有稠合的和桥连的脂环族环的二烯烃, 例如甲基四氢茚；双环戊二烯；二环[2.2.1]庚-2,5-二烯；链烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯如 5-亚甲基-2-降冰片烯；5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)；5-丙烯基-2-降冰片烯。

[0035] 在优选的实施方案中, 优选的二烯烃是 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0036] 本发明的方法应用于无定形和半结晶 EP(D)M 聚合物以及相关混合物中, 特别是应用于无定形 EP(D)M。需要提到的是, 无定形 EP(D)M 聚合物具有 62wt% 至 40wt%, 优选 55wt% 至 45wt% 的乙烯含量。另一方面, 半结晶 EP(D)M 聚合物的特征在于 85wt% 至 63wt%, 优选 76wt% 至 68wt% 的乙烯重量含量。

[0037] 无定形乙烯-丙烯共聚物不能容易地加入挤出机中, 因为它们具有低的形状稳定性, 即使它们具有高的分子量。嵌段共聚物, 特别是粉末形式的嵌段共聚物的存在解决了这个问题。

[0038] EP(D)M 聚合物的分子量不是本方法的关键方面；但优选重均分子量超过 150,000, 以避免向挤出机中进料的问题。另一方面, 分子量不宜超过 250,000, 以避免过度的能量消耗和达到挤出机马达所允许的最大力矩。

[0039] 被称作氢化嵌段共聚物的组分的特征在于一种嵌段结构, 其中聚乙烯基芳烃链, 优选聚苯乙烯链, 与氢化共轭聚二烯烃链交替。

[0040] 通常通过不同阴离子催化步骤获得的嵌段共聚物具有本领域技术人员众所周知的结构, 它们由软段和硬段组成。软段选自氢化的聚丁二烯、氢化的聚异戊二烯、氢化的异戊二烯-丁二烯共聚物。

[0041] 另一方面, 硬段由聚乙烯基芳烃链的片段组成。

[0042] 在优选的实施方案中, 嵌段共聚物选自 SEBS 嵌段共聚物, 即苯乙烯 / 乙烯-丁烯 / 苯乙烯共聚物。

[0043] 可以用于本发明方法中的氢化的嵌段共聚物具有 15% 至 50% 的乙烯基芳烃含量, 优选苯乙烯。该产品因此具有 85% 至 50% 的氢化的共轭二烯烃单元, 上述氢化的共轭二烯烃单元选自丁二烯、异戊二烯、丁二烯-异戊二烯共聚物及相关混合物。如果使用丁二烯, 至少 20% 为 1,2 构型。

[0044] 氢化的嵌段共聚物的分子量为 45,000 至 250,000, 优选 50,000 至 200,000。

[0045] 所述 EP(D)M 聚合物和所述嵌段共聚物的比可以从 98:2 至 80:20, 但是, 由于氢化的嵌段共聚物的成本, 优选比例为 97:3 至 90:10。

[0046] 这种低的氢化嵌段共聚物的量还可能是有利的,原因在于,由于它们没有以足够的量进入最终配方中以影响性能,最经济和就形状稳定性而言最可行的产品的选择将宽得多。

[0047] 在无定形 EP(D)M 聚合物与半结晶产品混合的情况下,所述氢化的嵌段共聚物的存在导致了挤出的颗粒回收方面的改进,而且它在进料时是无定形基料的非常有用的除积垢剂。

[0048] 因此,本发明的方法使得可以获得特征在于改进的形状稳定性的 OCP 添加剂。

[0049] 此外,本发明的方法使得可以使用用于塑料材料的常规后处理技术,和使得可以回收所述产品。

[0050] 所以本发明包括转化方法,其中与氢化的嵌段共聚物混合的乙烯共聚物或三元共聚物在高剪切和高温条件下经历降低分子量的处理。

[0051] 还可以在本申请人提交的意大利专利申请 MI98A002774 中描述的条件下实施该降解方法,即在氢过氧化物性质的物质存在下,在高剪切条件和相对于传统的热降解来说温和的温度下。

[0052] 在这种情况下,有两个优点,即较低的挤出温度和较少的支化,这使得可以更好地操作产品。

[0053] 最后,可以在本申请人提交的意大利专利申请 MI2004A000751 中描述的条件下实施该降解方法,即在氢过氧化物性质的物质存在下,在高剪切条件下,并通过多官能乙烯基单体的剂量调整支化度。

[0054] 还可以将所述嵌段共聚物直接进料到在生产聚合物基料的工业生产设备中的聚合反应的下游。

[0055] 在本发明的另一个任选的实施方案中,本发明的方法可以在生产聚合物基料的生产方法的后处理阶段进行。在这种情况下,从常规的流程中取出在后处理阶段(在最后成形之前)的全部或优选部分聚合物,并且送到用于本发明方法的转化机械中。

[0056] 本发明还涉及根据权利要求 1 的方法获得的产品作为粘度指数改进剂(V. I. I.)添加剂的用途。

[0057] 附图简要说明

[0058] 图 1 是实施例 1 的材料在室温下两天后的照片。

[0059] 图 2 是显示分别用本发明实施例 3 的产品(右)和比较实施例 2 的产品(左)进行实验两天后不同结果的照片。

[0060] 提供下述实施例以更好地理解本发明。

[0061] 实施例

[0062] 材料:

[0063] [0063] • Dutral^RC0058 乙烯-丙烯共聚物-Polimeri Europa

[0064] [0064] • 48wt%的丙稀

[0065] • 100°C时 ML(1+4) = 78

[0066] • MFI(L) = 0.6

[0067] • Europrene^R SOL TH2315Pol imeri Europa(SEBS 共聚物)

[0068] • 30wt%的苯乙烯

[0069] • $M_w = 170,000$

[0070] • 40%的 1-2 构型的丁二烯（乙烯基）

[0071] • Europrene^R SOL TH2312Polimeri Europa (SEBS 共聚物)

[0072] • 30wt%的苯乙烯

[0073] • $M_w = 75,000$

[0074] • 40%的 1-2 构型的丁二烯（乙烯基）

[0075] 全部的实施例 1-4 均使用 Maris TM35V 型同向旋转双螺杆挤出机进行,所述挤出机具有这样的螺杆轮廓和螺杆转速,使得具有大约 1000/s 的剪切速率和大约 1 分钟 (60 秒) 的加工时间。

[0076] 实施例 1 (参考 22.)

[0077] 将下述聚合物基料进料到一台 Maris TM35V 型双螺杆挤出机中 ($L/D = 32$, 最高温度 250°C , $\text{RPM} = 275$) :

[0078] 92phr C0058

[0079] 8phr SOLTH2315 (用做除积垢剂)

[0080] 回收产品并随后在 130°C 下压延。

[0081] 在 100°C 下按照 ASTM D1646-03 标准测定该产品的门尼粘度和门尼松弛。

[0082] 100°C 时的 $ML(1+4) = 11.3$

[0083] 斜度 >1

[0084] 面积 <10

[0085] $A/ML < 1$

[0086] 产品明显是线性的,且在 100°C 下绝对是非弹性的 :

[0087] $MFI(L) = 9.92\text{g}/10'$

[0088] $MFI(E) = 5.2\text{g}/10'$

[0089] 进行形状稳定性实验 (参考 :16539/27)。

[0090] 从实施例 1 的产品的压延片切下边长大约为 5mm 的立方体。

[0091] 将一把这样的立方体堆积成一个“金字塔”。在室温下,两天以后,这个堆积体令人惊奇地没有完全坍塌,而且可以容易地识别出原始的颗粒 (见附图 1,其是所述产品在室温下两天后的照片)。

[0092] 作为 V. I. I. (粘度指数改进剂) 添加剂的评价

[0093] 将实施例 1 的产品按照 1.0 和 1.2w/w 溶解到含有 0.3% PPD (倾点下降剂) 添加剂的参考油 SN150 中,以评价其低温性能。

[0094] 基础油 SN150 具有以下特性 :

[0095] 100°C 时的运动粘度 $KV = 5.3\text{cSt}$

[0096] 固定点 $= -36.3^{\circ}\text{C}$ (倾点 $= -36^{\circ}\text{C}$)。

[0097] 固定点是指通过自动温度扫描仪测定的凝固点。倾点等于固定点但高出约三度。

[0098]

	固定点 $^{\circ}\text{C}$	$KV100^{\circ}\text{C cSt}$
参考基础油	-36.3	5.3
实施例 1 的 1.2% 溶液	-35.9	12.0
实施例 1 的 1.0% 溶液	-36.3	10.3

[0099] 从所述对比数据可以推断出,根据本发明得到的产品可以在润滑油领域用作 V. I. I. 添加剂,而没有任何特殊的禁止指示,因为可以依赖于与无定形产品一致的低温性能(倾点与含有 PPD 的基础油完全相似,或没有影响)。例如,以 1% 浓度溶解在相同参考油中的用作 OCP 添加剂的市售无定形产品具有为 -35.7% 的固定点。

[0100] 该实验数据证明,通过引入少量的 SEBS 型共聚物,对最终的应用没有出现明显的禁止指示。

[0101] 而且,本发明实施例的产品的溶液是完全澄清的。

[0102] 比较实施例 2(参考 28)

[0103] 将下述聚合物基料进料到一台 Maris TM35V 型双螺杆挤出机中(L/D = 32,最高温度 250°C, RPM = 275) :

[0104] 100phr C0058

[0105] 回收产品,其随后在压延机中匀化,具有 4.8 的 MFI(E)。

[0106] 实施例 3(参考 27.)

[0107] 将下述聚合物基料进料到一台 Maris TM35V 型双螺杆挤出机中(L/D = 32,最高温度 250°C, RPM = 275) :

[0108] 92phr C0058

[0109] 8phr SOLTH2315

[0110] 回收产品,其随后在压延机中匀化,具有 4.4 的 MFI(E)。

[0111] 实施例 4(参考 27.1)

[0112] 将下述聚合物基料进料到一台 Maris TM35V 型双螺杆挤出机中(L/D = 32,最高温度 250°C, RPM = 275) :

[0113] 92phr C0058

[0114] 8phr SOLTH2312

[0115] 回收产品并随后在 130°C 下压延,具有 4.4 的 MFI(E)。

[0116] 实施例 2c-4 的产品的评价

[0117] 将实施例 2c-4 的产品压延,并且在冷却后,如在上述形状稳定性测试(参考 16539/27)中那样切成立方体并堆积。两天以后,实施例 3 和 4 的产品类似于实施例 1 的产品,虽然附聚,但仅很少地坍塌,而且可以容易地辨认原始的颗粒。相反地,比较实施例 2 的产品已经完全坍塌(见附图 2)。

[0118] 下面给出的附图(附图 2)显示了用本发明实施例 3 的产品(右边)和比较实施例 2 的产品(左边)进行的测试间的不同。

[0119] 实施例 1-4 的特性:

[0120]

实施例	Mw	Mw/Mn
1	85000	2.1
比较 2	93000	1.9
3	88000	2.0
4	90000	1.9

[0121] 比较实施例 5

[0122] 将与实施例 1 同样配方的原料在 70cc 室容的塑性计中降解 4 分钟,滚柱式转子的

旋转速率在 50 至 200rpm 的范围内,聚合物的温度在 210 至 285℃的范围内。

[0123] 将产品压延,并且在冷却后,如在上述参考测试 16539/27 中那样切成立方体并堆积。一天后,产品已经完全坍塌,原始的小块不能被识别出来。

[0124] $\text{MFI (E)} = 5.3\text{g}/10'$

[0125] 比较实施例 6

[0126] 将 Dutral C0058 样品在 70cc 室容的塑性计中降解 4 分钟,滚柱式转子的旋转速率在 50 至 200rpm 的范围内,聚合物的温度在 210 至 285℃的范围内。

[0127] 将产品压延,并且在冷却后,如在上述参考测试 16539/27 中那样切成立方体并堆积。一天后,产品已经完全坍塌,原始的小块不能被识别出来。

[0128] $\text{MFI (E)} = 4.0\text{g}/10'$

[0129] 对实施例 5 和 6 的评价

[0130] 比较实施例 5 和 6 揭示了本发明方法的创新性。事实上,它们证明了热机械降解产品绝对不足以获得形状稳定性的优点。另一方面,必须考虑方法条件,特别是时间,使用氢化的嵌段共聚物。

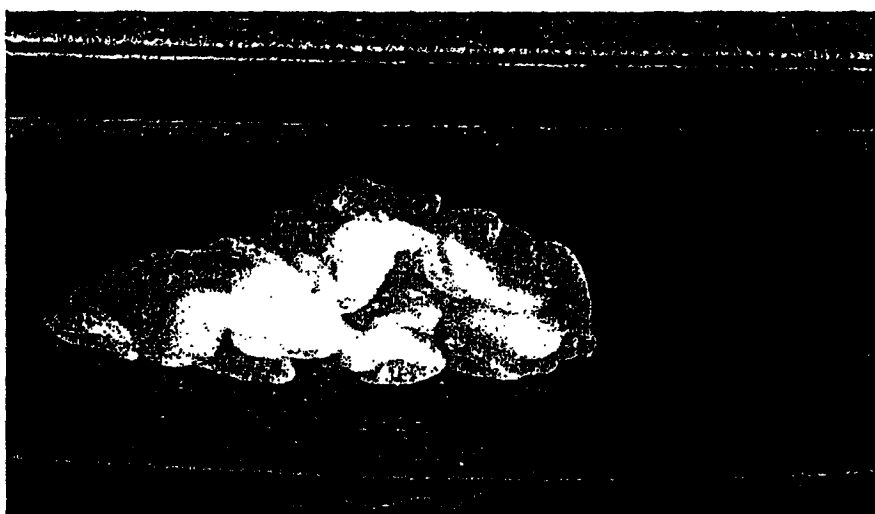


图 1

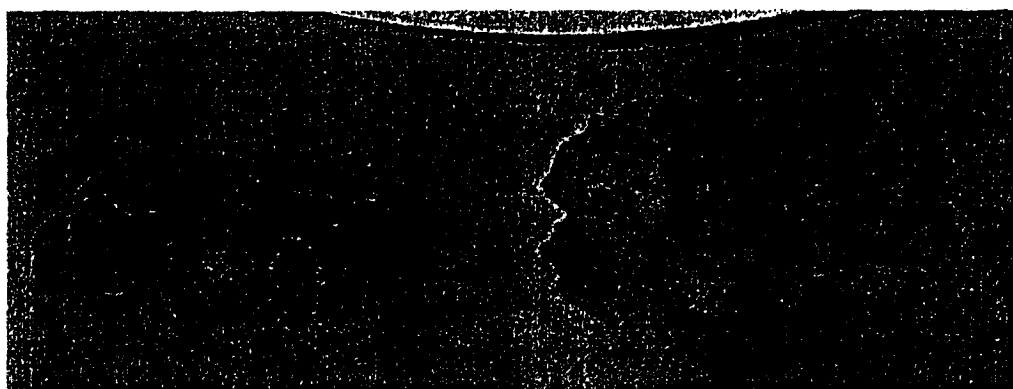


图 2