



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105378043 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201480040049.8

(22)申请日 2014.07.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105378043 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据

2013-159833 2013.07.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/070059 2014.07.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/016260 JA 2015.02.05

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 藤原淑记 寺田祐二

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 庞东成 张志楠

(51)Int.Cl.

C10M 105/42(2006.01)

C08G 63/668(2006.01)

C10M 129/78(2006.01)

C10N 20/04(2006.01)

C10N 40/02(2006.01)

C10N 40/04(2006.01)

C10N 40/08(2006.01)

C10N 40/13(2006.01)

C10N 40/18(2006.01)

C10N 40/20(2006.01)

C10N 40/25(2006.01)

C10N 40/30(2006.01)

C10N 40/36(2006.01)

C10N 50/10(2006.01)

(56)对比文件

US 2012184474 A1,2012.07.19,

US 5364956 A,1994.11.15,

审查员 余俊彦

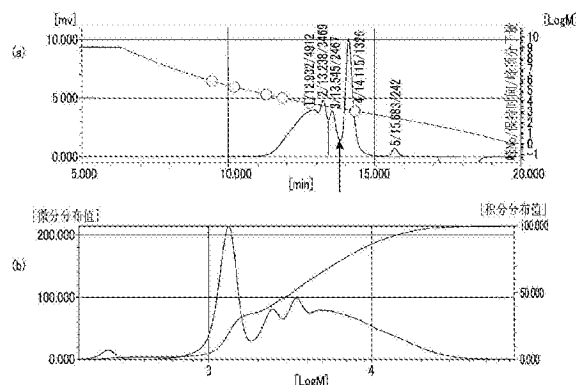
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

复合聚酯组合物的制造方法、复合聚酯组合物、润滑剂组合物及润滑剂

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种具有优异的润滑性能的润滑剂。另外,本发明的课题还在于制造对环境的负荷较少且具有批量生产适应性的聚酯组合物。本发明涉及一种复合聚酯组合物的制造方法,其包含使多元醇、碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇在无溶剂条件下进行缩合而得到聚酯组合物的工序,复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分为43面积%以下。另外,本发明涉及一种复合聚酯组合物、润滑剂组合物及润滑剂。



1. 一种复合聚酯组合物的制造方法,其包含使含有3个以上的羟基的多元醇、碳原子数为24~48且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇在无溶剂条件下进行缩合而得到复合聚酯组合物的工序,

所述复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分为43面积%以下。

2. 根据权利要求1所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

所述多元醇选自季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙三醇或二季戊四醇。

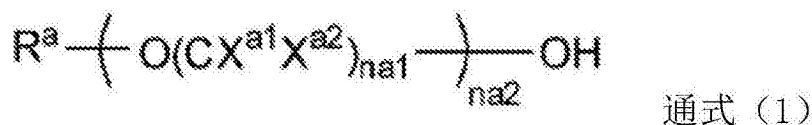
3. 根据权利要求1所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

所述一元醇的碳原子数为6以上。

4. 根据权利要求1所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

所述一元醇由下述通式(1)表示;

[化学式1]



通式(1)中, R^a 为可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的烯基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂芳基, X^{a1} 及 X^{a2} 分别独立地表示氢原子、卤素原子或烷基;并且, $na1$ 表示2~4的整数, $na2$ 表示1~12的整数。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

所述多元羧酸为二聚酸或三聚酸。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

在所述得到复合聚酯组合物的工序中,以如下方式混合而进行缩合:相对于所述多元醇,所述多元羧酸的当量比达到1~4,所述一元醇的当量比达到0.5~5。

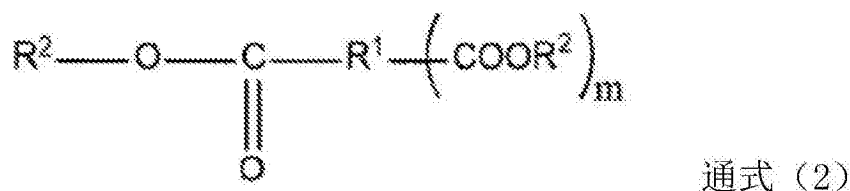
7. 根据权利要求1至4中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

在所述得到复合聚酯组合物的工序中,以如下方式混合而进行缩合:相对于所述多元醇,所述多元羧酸的当量比达到2.2~4,所述一元醇的当量比达到2.5~5。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,

所述GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分含有下述通式(2)所表示的酯成分;

[化学式2]



通式(2)中, R^1 表示(m+1)价以上的链状或环状的脂肪族连接基团或芳香族连接基团, R^2 表示具有氧基亚烷基结构的基团;并且,m表示1~3的整数。

9. 一种复合聚酯组合物,其通过权利要求1至8中任一项所述的制造方法来制造。

10. 一种润滑剂组合物,其含有:权利要求9所述的复合聚酯组合物;及选自抗磨剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、清洁剂、分散剂、流动剂、固化剂、防腐蚀剂、密封相容剂、消泡剂、防锈剂、摩擦调节剂及增稠剂中的一种或两种以上的添加剂。

11. 一种润滑剂组合物,其至少含有:权利要求9所述的复合聚酯组合物;及选自矿物

油、油脂化合物、聚烯烃油、硅油、全氟聚醚油、二苯醚油、芳香族酯油、脂肪族单酯油、脂肪族二酯油及多元醇酯润滑油中的一种或两种以上的介质。

12. 一种润滑剂,其含有权利要求9所述的复合聚酯组合物。

13. 根据权利要求12所述的润滑剂,其用作润滑脂用润滑油、脱模剂、内燃机用机油、金属加工用油或切削用油、轴承用油、燃机用燃料、车辆机油、齿轮油、汽车用工作油、船舶/航空器用润滑油、机械油、涡轮油、液压工作油、压缩机/真空泵油、制冷机油、金属加工用润滑剂、磁记录介质用润滑剂、微型机械用润滑剂、人工骨用润滑剂、吸震器油或轧制油。

复合聚酯组合物的制造方法、复合聚酯组合物、润滑剂组合物及润滑剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合聚酯组合物的制造方法。具体而言,本发明涉及一种使特定的聚酯在无溶剂条件下进行缩合的聚酯的制造方法,其中,复合聚酯组合物的GPC谱图中的特定成分的面积在一定值以下。

背景技术

[0002] 润滑剂一般含有基础油及各种添加剂。作为基础油,有从原油中得到的矿物油、化学合成的酯系油、氟油、聚 α 烯烃系油等。在这些之中,从低流动点、高粘度指数、高闪点、良好的润滑性能、生物降解性等观点考虑,酯系油适合使用于喷气式飞机、汽车机油、润滑脂等。

[0003] 作为酯系油,公开有由脂肪族单羧酸与一元醇的反应而得到的单酯;由脂肪族二元酸与一元醇的反应而得到的二酯;由多元醇与脂肪族羧酸的反应而得到的酯;及由多元醇、多元酸及脂肪族单羧酸的反应而得到的复合酯;等各种酯类(专利文献1~5)。

[0004] 近年来,随着产业领域的多样化及升级,对润滑剂要求较高的润滑性能。因此,进行着能够发挥更高的润滑性能的聚酯的开发。例如,专利文献6中公开有由多元醇、多元羧酸及具有氧基亚烷基的一元醇的反应而得到的聚酯组合物。在此,聚酯组合物的缩合反应在溶剂的存在下进行。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2002-097482号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-154726号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2005-232434号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2005-213377号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2005-232470号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2011-89106号公报

[0013] 发明的概要

[0014] 发明要解决的技术课题

[0015] 然而,通过本发明人等的研究明确了现有的聚酯组合物中含有重均分子量为2000以下的轻组分,由此,含有聚酯组合物的润滑剂的润滑性能下降。

[0016] 并且,由于现有的聚酯组合物的缩合反应在溶剂的存在下进行,因此当进行聚酯组合物的批量生产时,对环境的负荷变大,批量生产适应性变差成为问题。

[0017] 因此,本发明人等为了解决这种现有技术的课题,以提高具有更加优异的润滑性能的润滑剂为目的进行了研究。另外,本发明人等以制造对环境的负荷较少且具有批量生产适应性的聚酯组合物为目的进行了研究。

[0018] 用于解决技术课题的手段

[0019] 为了解决上述课题进行了深入研究,其结果本发明人等发现通过使多元醇、碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇在无溶剂条件下进行缩合而得到复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分为43面积%以下的复合聚酯组合物,能够优化其润滑性能。另外,本发明人等发现通过使用这种制造方法,能够减轻对环境的负荷,并且能够实现复合聚酯组合物的批量生产,以完成了本发明。

[0020] 具体而言,本发明具有以下结构。

[0021] [1]一种复合聚酯组合物的制造方法,其包含使多元醇、碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇在无溶剂条件下进行缩合而得到复合聚酯组合物的工序,

[0022] 复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分为43面积%以下。

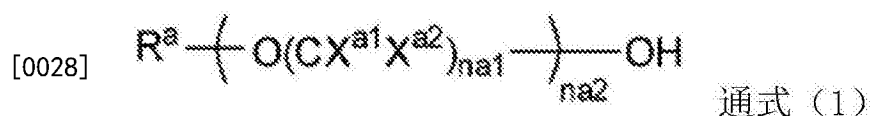
[0023] [2]根据[1]所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,多元醇含有3个以上的羟基。

[0024] [3]根据[1]或[2]所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,多元醇选自季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙三醇或二季戊四醇。

[0025] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,一元醇的碳原子数为6以上。

[0026] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,一元醇由下述通式(1)表示;

[0027] [化学式1]



[0029] 通式(1)中, R^a 为可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的烯基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂芳基, X^{a1} 及 X^{a2} 分别独立地表示氢原子、卤素原子或烷基。并且, $na1$ 表示2~4的整数, $na2$ 表示1~12的整数。

[0030] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,多元羧酸的碳原子数为10以上。

[0031] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,多元羧酸的碳原子数为24~48。

[0032] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,多元羧酸为二聚酸或三聚酸。

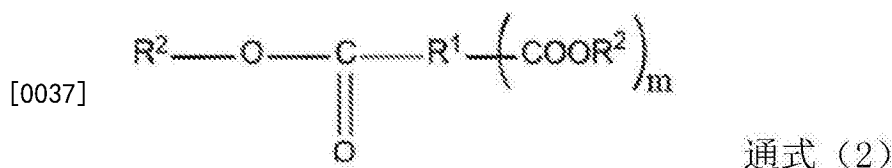
[0033] [9]根据[1]至[8]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,在得到复合聚酯组合物的工序中,以相对于多元醇而言多元羧酸的当量比成为1~4且一元醇的当量比成为0.5~5的方式混合而进行缩合。

[0034] [10]根据[1]至[9]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,在得到复合聚酯组合物的工序中,以相对于多元醇而言多元羧酸的当量比成为2.2~4且一元醇的当量比成为2.5~5的方式混合而进行缩合。

[0035] [11]根据[1]至[10]中任一项所述的复合聚酯组合物的制造方法,其中,GPC谱图

的重均分子量为2000以下的成分含有下述通式(2)所表示的酯成分；

[0036] [化学式2]



[0038] 通式(2)中, R^1 表示(m+1)价以上的链状或环状的脂肪族连接基团或芳香族连接基团, R^2 表示具有氧基亚烷基结构的基团;并且, m表示1~3的整数。

[0039] [12]一种复合聚酯组合物,其通过[1]至[11]中任一项所述的制造方法来制造。

[0040] [13]一种润滑剂组合物,其含有[12]所述的复合聚酯组合物;及选自抗磨剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、清洁剂、分散剂、流动剂、固化剂、防腐蚀剂、密封相容剂、消泡剂、防锈剂、摩擦调节剂及增稠剂中的一种或两种以上的添加剂。

[0041] [14]一种润滑剂组合物,其至少含有[12]所述的复合聚酯组合物、或[13]所述的润滑剂组合物;及选自矿物油、油脂化合物、聚烯烃油、硅油、全氟聚醚油、二苯醚油、芳香族酯油、脂肪族单酯油、脂肪族二酯油及多元醇酯润滑油中的一种或两种以上的介质。

[0042] [15]一种润滑剂,其含有[12]所述的复合聚酯组合物、或[13]或[14]所述的润滑剂组合物。

[0043] [16]根据[15]所述的润滑剂,其用作润滑脂用润滑油、脱模剂、内燃机用机油、金属加工用(切削用)油、燃机用燃料、车辆机油、齿轮油、汽车用工作油、船舶/航空器用润滑油、机械油、涡轮油、液压工作油、压缩机/真空泵油、制冷机油、金属加工用润滑油剂、磁记录介质用润滑剂、微型机械用润滑剂、人工骨用润滑剂、吸震器油或轧制油。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,可得到能够发挥优异的润滑性能的复合聚酯组合物。另外,通过使用本发明的制造方法,能够减轻对环境的负荷,并且能够进行复合聚酯组合物的批量生产。

附图说明

[0046] 图1是本实施方式所涉及的复合聚酯组合物的GPC谱图。

具体实施方式

[0047] 以下,对本发明进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有时是基于代表性的实施方式及具体例而进行的,但本发明并不限于这种实施方式。另外,本说明书中,用“~”表示的数值范围是指将“~”前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0048] 本发明涉及一种复合聚酯组合物的制造方法,其包含使多元醇、碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇在无溶剂条件下进行缩合而得到复合聚酯组合物的工序,其中,复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分为43面积%以下。本发明中,通过使这种特定的聚酯在无溶剂体系中进行缩合且将复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分设为一定面积%以下,能够得到具有优异的润滑性能的复合聚酯组合物。另外,由于本发明中所得到的复合聚酯组合物在无溶剂体系中进行缩合,因此对环境的负荷较少且具有批量生产适应性,在这

一点上也具有特征。

[0049] (复合聚酯组合物)

[0050] 复合聚酯组合物通过使具有至少两个羟基的多元醇、碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇进行缩合而得到。并且,复合聚酯组合物的GPC(凝胶渗透色谱)谱图的重均分子量为2000以下的成分为43面积%以下。复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分只要是43面积%以下即可,优选为40面积%以下,更优选为38面积%以下。另外,复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分优选为25面积%以上,更优选为30面积%以上。

[0051] 在图1中示出本发明中所得到的复合聚酯组合物的GPC谱图。图1(a)的曲线图的左侧的纵轴表示峰强度。并且,曲线图的横轴表示溶出时间。另外,图1中实线箭头所指的部分相当于重均分子量1820,考虑10%左右的测定误差,以下的区域的面积设为重均分子量2000以下的轻组分成分。重均分子量2000以下的轻组分成分的存在量能够由面积%表示,本发明中,重均分子量2000以下的成分在上述范围内。

[0052] 图1(a)的谱图中,任意的○符号表示成为基准的TOSOH TSK standard POLYSTYRE标品的重均分子量(Mw)。另外,各个○符号的重均分子量如下所述。

	•F-80 (TS-201)	706000
	•F-20 (TS-140)	190000
	•F-4 (TS-202)	37900
[0053]	•F-2 (TS-504)	18100
	•A-5000 (TS-503)	5970
	•A-1000 (TS-501)	1050

[0054] 图1(b)的谱图中,曲线图的横轴表示重均分子量(Log)。即,LogM=3表示重均分子量1000,LogM=4表示重均分子量10000。因此,相当于峰3与4之间的峰最小值的值为LogM=3.26,因此相当于重均分子量1820。并且,纵轴分别表示峰的微分分布值和积分分布值。

[0055] 作为凝胶渗透色谱(GPC)装置,可使用“HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制)装置”等。柱使用“TSKgel,SuperHZM-H(TOSOH CORPORATION制,4.6mmID×15cm)”、“TSKgel,SuperHZ4000(TOSOH CORPORATION制,4.6mmID×15cm)”、“TSKgel,SuperHZ2000(TOSOH CORPORATION制,4.6mmID×15cm)”这3个,作为保护柱,可使用“TSKguardcolumn,SuperHZ-H(TOSOH CORPORATION制,4.6mmID×15cm)”。

[0056] 作为GPC的条件,例如可采用下述条件。

[0057] •洗脱液 THF含稳定剂液

[0058] •方法 THF8220

[0059] •流速 0.35ml/min

[0060] •测定温度 40℃(柱,入口,RI)

[0061] •分析时间 20分钟

[0062] •收集条件 采样间隔100msec

[0063] •标准浓度 0.1%

[0064] • 试样浓度 0.1% (5mg+5ml (洗脱液) (用0.45μm过滤器进行过滤)

[0065] • 样品注入量 10μl

[0066] 并且,校准曲线例如能够由TOSOH CORPORATION制“TSKstandard POLYSTYRENE”的以下6个样品进行制作。

[0067] • 7.06×10^5 F-80 (TS-201)

[0068] • 1.90×10^5 F-20 (TS-140)

[0069] • 3.79×10^4 F-4 (TS-202)

[0070] • 1.81×10^4 F-2 (TS-504)

[0071] • 5.97×10^3 A-5000 (TS-503)

[0072] • 1.05×10^3 A-1000 (TS-501)

[0073] 本发明中,为了将复合聚酯组合物的GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分设为43面积%以下,重要的是使具有至少两个羟基的多元醇、含有碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的多元羧酸、以及具有至少一个氧基亚烷基的一元醇在无溶剂条件下进行缩合。并且,将缩合时的反应温度设为120~250℃,优选设为130~230℃,进一步优选设为130~220℃,尤其优选设为140~220℃。

[0074] <多元醇>

[0075] 聚酯的缩合中所使用的多元醇为含有至少两个羟基的化合物。多元醇由 $R(OH)_n$ 表示。 R 为 n 价脂肪族、脂环式或芳香环基, R 中的碳原子的互不相邻的1个以上的碳原子可被取代为氧原子。在多元醇的一个分子中优选含有2~6个羟基,更优选含有2~4个,进一步优选含有3或4个。即,多元醇优选为三醇或四醇。

[0076] 本发明中所使用的多元醇可使用2~4价多元醇中的任意一种,也可以使用多种。例如,可使用将2价多元醇与3价多元醇混合而得到的多元醇,也可以使用将2价多元醇、3价多元醇及4价多元醇混合而得到的多元醇,还可以使用将3价多元醇与4价多元醇混合而得到的多元醇。另外,当含有2价多元醇时,相对于多元醇的所有质量,2价多元醇的含有率优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0077] R 为含有优选为2~20、更优选为2~15、进一步优选为2~10、更进一步优选为2~7、尤其优选为3~6的碳原子数的 n 价脂肪族基。但是,并不限定于该范围,根据用途,有时反而优选碳原子数较大。

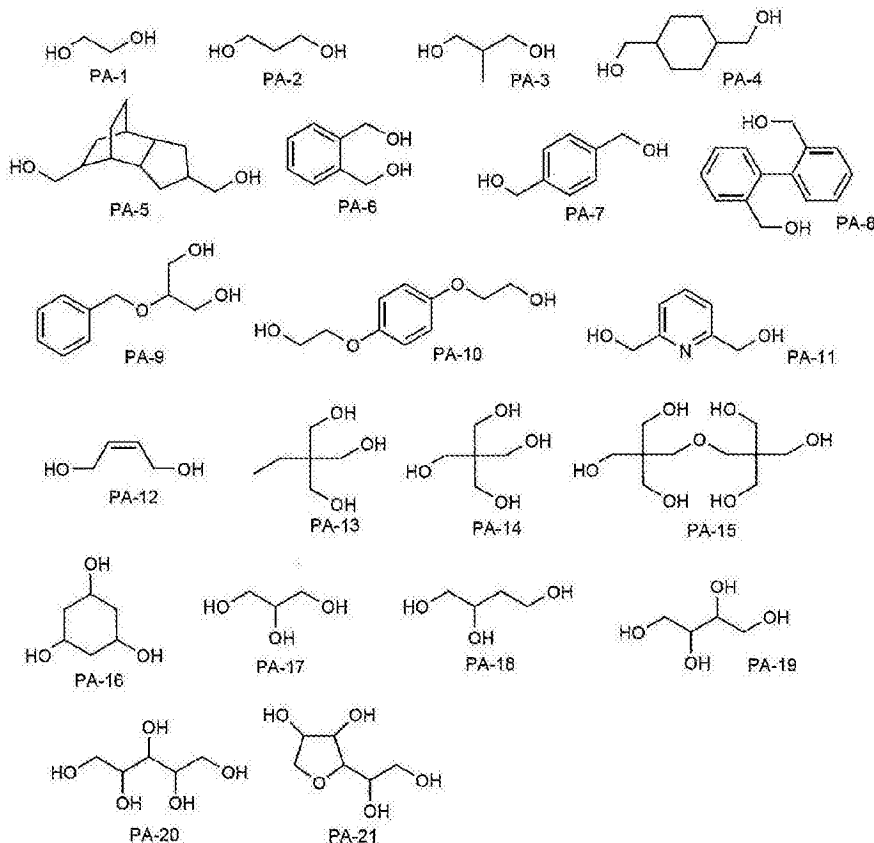
[0078] R 的优选例更优选为 C_xH_{2x+2-n} (x 为2~20的数)或 $C_xH_{2x+2-n}O_m$ (x 为2~20的数, m 为满足 $m < x$ 的数,优选 $m \leq x/2$)所表示的基团。

[0079] 作为本发明中可使用的多元醇,例如可以举出以下化合物。可以举出如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、新戊二醇之类的二醇;如三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、丙三醇之类的三醇;如四羟甲基丙烷之类的四醇、如二季戊四醇、三季戊四醇之类的多元醇;如木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、赤藓糖醇、麦芽糖、异麦芽酮糖醇、Albinol、核糖醇、艾杜糖醇、庚七醇、甘露庚糖醇之类的糖醇;及葡萄糖等糖;等等。在这些之中,优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇及木糖醇;进一步优选三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、丙三醇、季戊四醇及二季戊四醇等含有3个以上的羟基的多元醇;更进一步优选三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇及二季戊四醇等;尤其优选季戊四醇及三羟甲基丙烷。它们

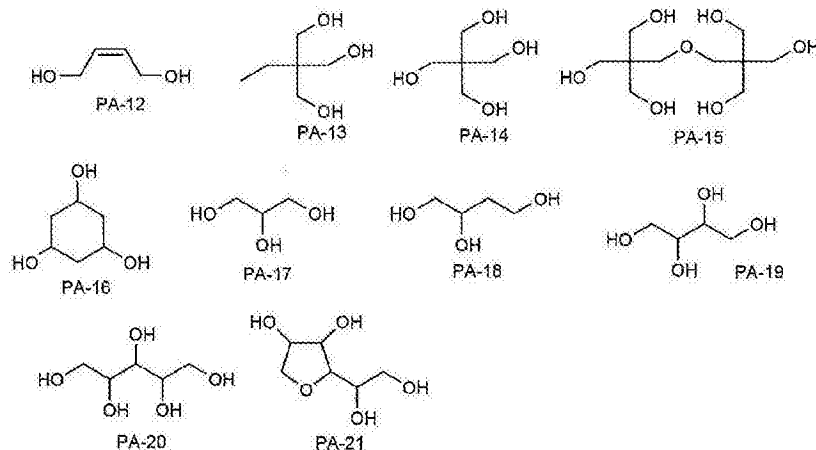
无需是高纯度品,即使是所谓的工业品牌也可优选使用。例如,季戊四醇的工业品牌由约88%的单季戊四醇、10%的二期戊四醇及1~2%的三期戊四醇构成,季戊四醇等工业品牌在本发明中可用作多元醇。

[0080] 下面示出本发明中可使用的多元醇的具体例,但本发明并不限于此。

[0081] [化学式3]



[0082]



[0083] <多元羧酸>

[0084] 聚酯的缩合中所使用的多元羧酸是碳原子数为5以上且含有至少两个羧基的化合物。在一个分子中优选含有2~4个羧基,更优选含有2个或3个。并且,多元羧酸优选为二聚酸或三聚酸。

[0085] 本发明中所使用的多元羧酸可使用2~4价多元羧酸中的任意一种,也可以使用多种。例如,可使用将2价羧酸与3价羧酸混合而得到的多元羧酸,也可以使用将2价羧酸、3价羧酸及4价羧酸混合而得到的多元羧酸,还可以使用将3价羧酸与4价羧酸混合而得到的多元羧酸。

[0086] 多元羧酸的碳原子数只要是5以上即可,优选为8以上,更优选为10以上,进一步优选为16以上,更进一步优选为24以上。并且,多元羧酸的碳原子数优选为66以下,更优选为60以下,进一步优选为48以下。其中,多元羧酸的碳原子数尤其优选为24~48。另外,本发明中,多元羧酸的碳原子数是表示包括构成羧基的碳原子数在内的碳原子数。如此,通过将多元羧酸的碳原子数设在上述范围内,能够进一步提高复合聚酯组合物的润滑性能。

[0087] 分子中的羧基由链状或环状的2价以上的脂肪族烃或芳香族烃连接。脂肪族烃或芳香族烃连接基团的碳原子的互不相邻的1个以上的碳原子可被取代为氧原子。其中,本发明中,连接分子中的羧基的基团优选为碳原子数20~46的脂肪族烃。

[0088] 作为本发明中可使用的多元羧酸,例如可以举出对苯二甲酸、苯二甲酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、杜鹃花酸、癸二酸、十二烷二酸、偏苯三酸、二聚酸及二聚酸的氢化体、三聚酸等。其中,优选使用二聚酸及二聚酸的氢化体、三聚酸。

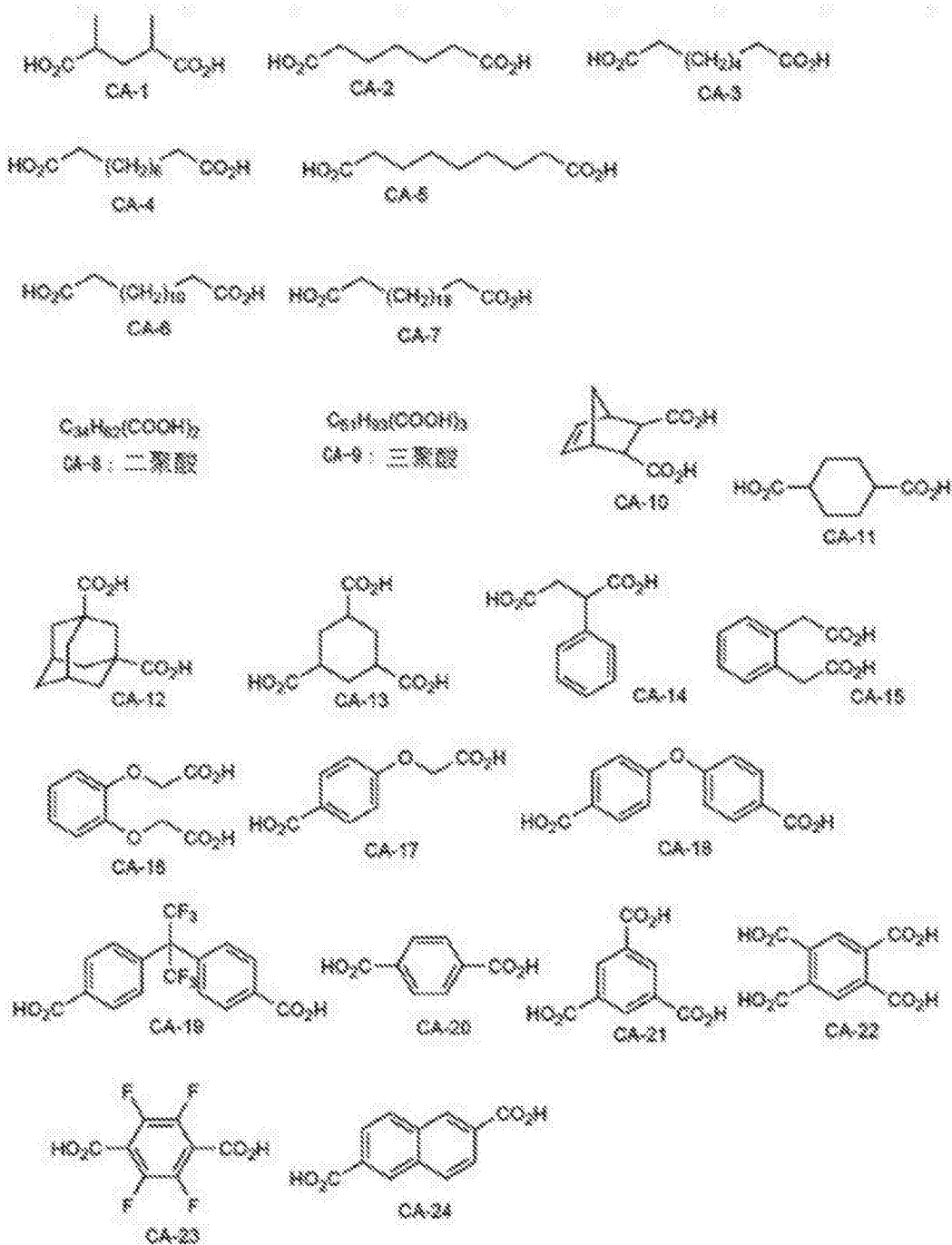
[0089] 在此,二聚酸是指不饱和脂肪酸(碳原子数通常是18)通过聚合或Diels-Alder反应等发生二聚化而产生的脂肪族或脂环族二羧酸(除了大部分二聚体以外,还含有数摩尔%的三聚体、单体等的较多),其中,将主成分为三聚体的脂肪族或脂环族二羧酸定义为三聚酸。

[0090] 作为二聚酸或三聚酸的具体例,二聚酸可以举出TSUNO CO.,LTD.制Tsunodaimu(注册商标)205、216、228、395,三聚酸的例子可以举出Tsunodaimu345等。此外,也可以使用Cognis Corporation、Uniqema Corporation的产品。

[0091] 下面,示出本发明中可使用的多元羧酸的具体例,但本发明并不限于此。

[0092] [化学式4]

[0093]



[0094] 本发明中,也可以代替多元羧酸而使用多元羧酸的酐。多元羧酸的酐是上述多元羧酸的两个COOH进行分子内或分子间脱水缩合而得到的酐。其优选方式与上述相同。该酐的例子包含琥珀酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、马来酸酐、苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、六氢苯二甲酸酐及混合的多元酸的酐。

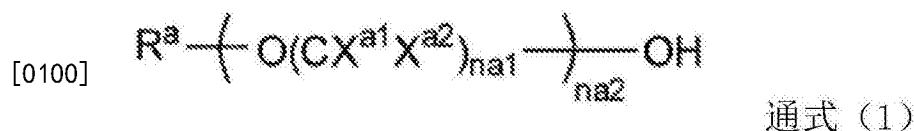
[0095] <一元醇>

[0096] 聚酯的缩合中所使用的一元醇是在一个分子内含有一个羟基的化合物,是具有至少一个氧基亚烷基的一元醇。一元醇由R(OH)表示。R是具有氧基亚烷基结构的1价脂肪族、脂环式或芳香环基。R的碳原子数优选为6以上,更优选为8以上,进一步优选为10以上。通过将一元醇的碳原子数设在上述范围内,能够抑制在缩合反应时一元醇挥发,能够有效地进行聚酯的缩合反应。

[0097] 本发明中所使用的一元醇具有至少一个氧基亚烷基。氧基亚烷基是在亚烷基链中导入有氧原子的结构。亚烷基链可以是直链或分支或环状。并且,亚烷基链的碳原子数优选为1~10,更优选为2~8,进一步优选为2~4。并且,所导入的氧原子数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。

[0098] 本发明中所使用的一元醇优选为下述通式(1)所表示的一元醇。

[0099] [化学式5]



[0101] 在此,通式(1)中, R^a 为可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的烯基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂芳基, X^{a1} 及 X^{a2} 分别独立地表示氢原子、卤素原子或烷基。并且, $na1$ 表示2~4的整数, $na2$ 表示1~12的整数。

[0102] R^a 所表示的可具有取代基的烷基的烷基部分的碳原子数优选为3~17,更优选为4~13,进一步优选为5~9。 R^a 所表示的烷基可以是直链或分支。并且, R^a 可以是环烷基。

[0103] R^a 所表示的可具有取代基的烯基的烯基部分的碳原子数优选为3~17,更优选为4~13,进一步优选为5~9。 R^a 所表示的烯基可以是直链或分支或环状。

[0104] R^a 所表示的可具有取代基的芳基或杂芳基的芳基部分的碳原子数优选为6~17,更优选为6~12。作为 R^a 所表示的芳基,可以举出苯基、萘基等,其中,尤其优选苯基。并且,作为 R^a 所表示的杂芳基,例如可例示出咪唑基、吡啶基、喹啉基、呋喃基、噻吩基、苯并噻唑基、吡咯基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、呋喃基、吡啶基、吡唑基、咪唑基、三唑基、噻唑基、咪唑基、噻二唑基、噻二唑基、噻吩基、异噻吩基);或由它们的组合构成的基团。杂芳基中所含的杂原子优选为氧原子、硫原子、氮原子,其中,优选为氧原子。

[0105] 其中,通式(1)中, R^a 更优选为可具有取代基的烷基。在此,烷基可以是具有分支的烷基。并且, X^{a1} 及 X^{a2} 更优选分别独立地为氢原子或烷基。

[0106] 通式(1)中, $na1$ 更优选为2或3的整数,进一步优选为2。并且, $na2$ 更优选为1~8的整数,进一步优选为1~6的整数,尤其优选为1~3的整数。

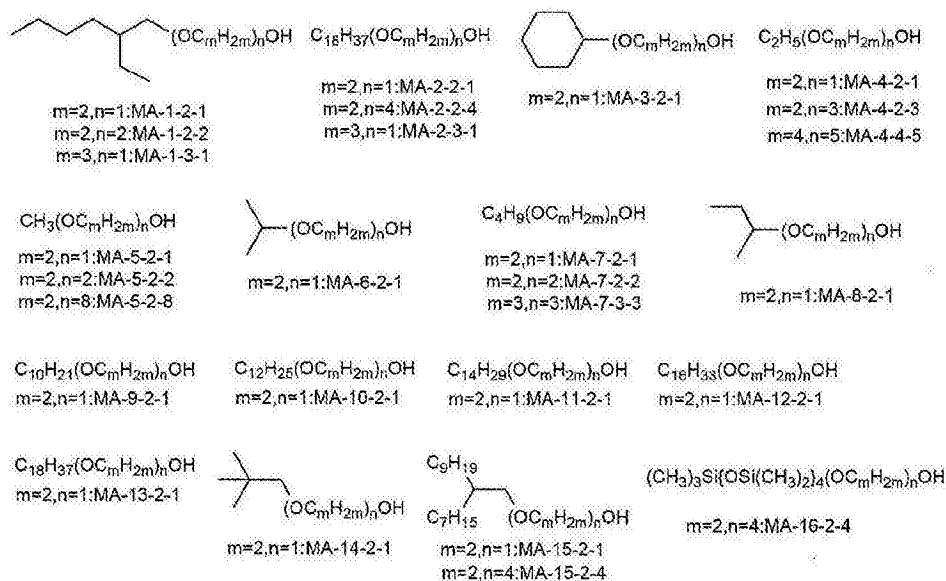
[0107] 通式(1)所表示的一元醇的碳原子数优选为6以上,更优选为8以上,进一步优选为10以上。通过使用这种一元醇,能够抑制缩合反应时一元醇挥发,能够有效地进行聚酯的缩合反应。

[0108] R^a 可具有的取代基的例子表示取代或未取代的碳原子数1~50的烷基(例如,甲基、乙基、以下均为直链状或支链状的、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基或二十四烷基);碳原子数2~35的烯基(例如,丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基);碳原子数3~10的环烷基(例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基);碳原子数6~30的芳香族环基(例如,苯基、萘基、联苯基、菲基、蒽基)、杂环基(优选为含有选自氮原子、氧原子及硫原子中的至少1个杂原子的杂环的残基,例如,吡啶基、噻吩基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、三唑基、噻唑基、咪唑基、噻二唑基、噻二唑基、噻吩基、异噻吩基);或由它们的组合构成的基团。这些取代基在可能的情况下可进一步具有1个以上的取代基,取代基的例子可以举出烷氧基、烷氧基羰基、卤素原子、醚基、烷基羰

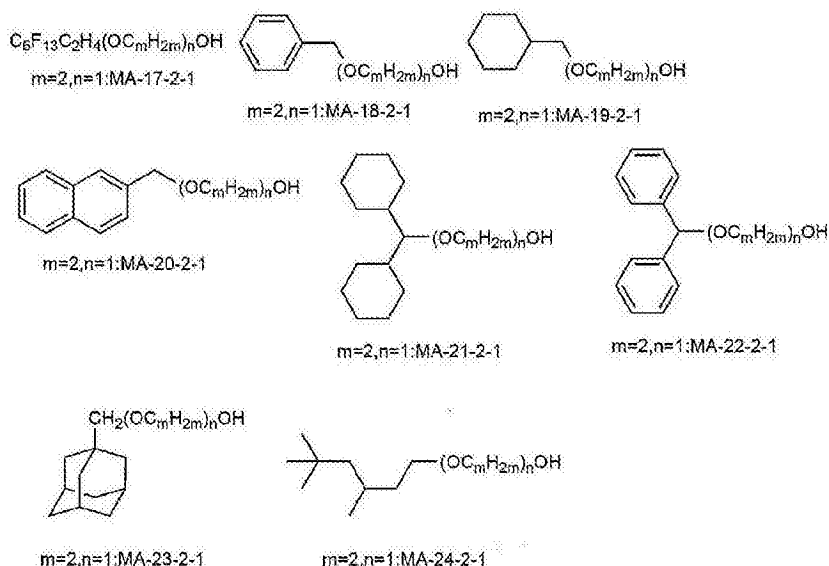
基、氰基、硫醚基、亚砷基、磺酰基、酰胺基等。

[0109] 下面,示出本发明中可使用的一元醇的具体例,但本发明并不限于此。

[0110] [化学式6]



[0111]



[0112] (有机金属化合物)

[0113] 本发明的复合聚酯组合物除了通过使上述各化合物进行反应并缩合而得到的聚酯以外,还可以含有有机钼化合物及有机锌化合物中的至少一种有机金属化合物。

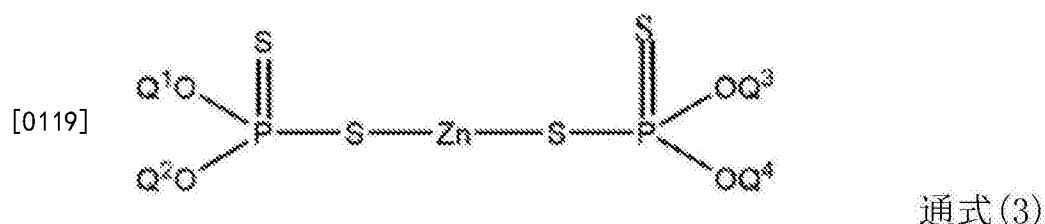
[0114] 作为本发明中所使用的有机钼化合物,可以举出二硫代磷酸钼(也称为MoDTP)、二硫代氨基甲酸钼(也称为MoDTC)等含有硫的有机钼化合物;无机钼化合物(例如,二氧化钼、三氧化钼等氧化钼、原钼酸、仲钼酸、(聚)硫化钼酸等钼酸、这些钼酸的金属盐、铵盐等钼酸盐、二硫化钼、三硫化钼、五硫化钼、多硫化钼等硫化钼、硫化钼酸、硫化钼酸的金属盐或胺盐、氯化钼等卤化钼等);含硫有机化合物(例如,烷基(硫代)黄原酸酯、噻二唑、巯基噻二唑、硫代碳酸酯、四烷基秋兰姆二硫醚、双(二(硫代)烷基二硫代膦酸酯)二硫醚、有机(聚)硫醚、硫化酯等)或其他有机化合物与钼的络合物等、或者上述硫化钼、硫化钼酸等含硫钼化合物与烯基琥珀酸酐亚胺的络合物等。

[0115] 并且,作为有机钼化合物,可使用不含硫作为构成元素的有机钼化合物。就不含硫作为构成元素的有机钼化合物而言,具体可以举出钼-胺络合物、钼-琥珀酸酐亚胺络合物、有机酸的钼盐、醇的钼盐等,其中,优选钼-胺络合物、有机酸的钼盐及醇的钼盐。

[0116] 作为上述MoDTP的制造方法,例如优选使用日本特开昭61-87690号公报及日本特开昭61-106587号公报中所记载的方法。即,能够使三氧化钼或钼酸盐与硫化碱或硫化氢碱进行反应,接着加入 P_2S_5 和二级醇并在适当的温度下进行反应而得到。作为MoDTC的制造方法,例如优选使用日本特公昭56-12638号公报中所记载的方法。即,能够通过使三氧化钼或钼酸盐与硫化碱或硫化氢碱进行反应,接着加入二硫化碳和仲胺并在适当的温度下进行反应而得到。

[0117] 本发明中所使用有机锌化合物即二硫代磷酸锌(ZDTP)由通式(3)表示。

[0118] [化学式7]



[0120] 通式(3)中, Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 各自可相同也可以不同,优选分别独立地表示异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、异十三烷基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基等碳原子数4~20的烷基。

[0121] 有机金属化合物可含有金属盐或金属-配体络合物。在此,金属优选为钼或锌。配体可以举出醇、多元醇、甘油、甘油偏酯、硫醇、羧酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、磷酸酯、硫代磷酸酯、二硫代磷酸、酰胺、酰亚胺、胺、噻唑、噻二唑、二噻唑、二唑、三唑的烃衍生物、以及个别或组合含有有效量的O、N、S或P的其他极性分子官能团。例如,优选为硫化氧化钼-N,N-二-辛基二硫代氨基甲酸酯(C_8 -Mo(DTC))、硫化氧化钼-N,N-二-十三烷基二硫代氨基甲酸酯(C_{16} -Mo(DTC))、正丁基-正戊基二硫代磷酸锌(C_4/C_5 ZnDTP)、二-2-乙基己基二硫代磷酸锌(C_8 ZnDTP)或异丙基-1-乙基丁基二硫代磷酸锌(C_3/C_6 ZnDTP)。此外,可例示出Mo-二硫代磷酸[Mo(DTP)]、Mo-胺[Mo(Am)]、Mo-醇盐、Mo-醇-酰胺等含Mo化合物。

[0122] 当在本发明的复合聚酯组合物中使用有机钼化合物时,其含量相对于组合物所有质量优选含有10~1000ppm,更优选含有50~800ppm,进一步优选含有100~600ppm。并且,当使用有机锌化合物时,其含量相对于组合物所有质量优选含有0.01~5质量%,更优选含有0.05~3质量%,进一步优选含有0.08~1质量%。通过将有机金属化合物的含量设在上述范围内,能够提高复合聚酯组合物的稳定性,能够发挥更加优异的润滑性能。

[0123] (其他化合物)

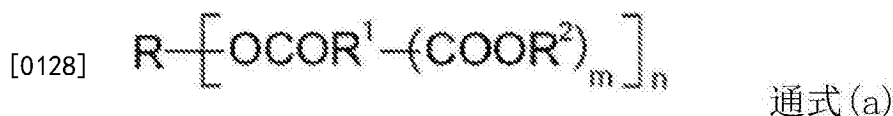
[0124] 本发明中,除了多元醇、多元羧酸、一元醇以外,还可以将其他成分用于缩合反应,也优选使用含有所得到的聚酯的复合聚酯组合物。并且,除了上述有机金属化合物以外,还可以混合其他化合物。

[0125] (聚酯)

[0126] 本发明的复合聚酯组合物含有通过将如上所述的多元醇、多元羧酸及一元醇混合

并使该混合物进行缩合而得到的聚酯。通过使混合物进行缩合而得到的聚酯的至少一种优选由下述通式(a)表示。

[0127] [化学式8]



[0129] 在此,通式(a)中,R表示n价原子团,R¹表示碳原子数为3以上的(m+1)价以上的链状或环状的脂肪族连接基团或芳香族连接基团,R²表示具有氧基亚烷基结构的基团。并且,n表示2~4的整数,m表示1~3的整数。

[0130] 上述通式(a)中,R表示2~4价原子团。通式(a)中,n优选为3或4的整数,R优选表示3或4价原子团。即,多元醇优选为含有3个以上的羟基的化合物。

[0131] 通式(a)中,m表示1~3的整数,优选表示1或2的整数。即,多元羧酸优选为2或3价多元羧酸。

[0132] 通式(a)中,R的碳原子数优选为2~20,更优选为2~15,进一步优选为2~10,更进一步优选为2~7,尤其优选为3~6。

[0133] 构成原子团R的原子优选为碳、氢、氧原子。R优选为可具有取代基的脂肪族烃原子团、或可具有取代基的芳香族烃原子团。其中,R尤其优选为可具有取代基的由饱和脂肪族烃构成的原子团。通过将R设为上述结构,能够得到润滑性能优异的复合聚酯组合物。

[0134] R¹表示多元羧酸的残基。在此,多元羧酸的残基是指构成从多元羧酸中除去羧基而得到的部分的基团。R¹尤其优选为二聚酸残基或三聚酸残基。

[0135] R¹的碳原子数为3以上,更优选为6以上,进一步优选为8以上。并且,R¹的碳原子数优选为64以下,更优选为58以下,进一步优选为46以下。其中,R¹的碳原子数优选为20~46。

[0136] R²表示具有氧基亚烷基结构的基团。即,R²优选为分支烷基、或在链中含有醚键的烷基。并且,R²的碳原子数优选为6以上,更优选为8以上,进一步优选为10以上。

[0137] 当混合多元醇、多元羧酸及一元醇的化合物时,优选相对于多元醇而言,混合多元羧酸的当量比优选为1~4,且相对于多元醇而言,混合一元醇的当量比优选为0.5~5。即,混合比率优选为多元醇:多元羧酸:一元醇=1:1~4:0.5~5。它们的混合比率更优选为1:2.0~4:1.5~5,进一步优选为1:2.2~4:2.5~5。由于优选聚酯的侧链被封端,因此尤其优选多元醇与一元醇的合计当量等于或大于多元羧酸的当量。

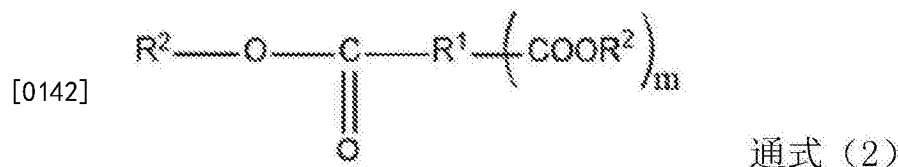
[0138] 本发明的复合聚酯组合物在40℃下的粘度优选为50~1650mPa·s。复合聚酯组合物在40℃下的粘度优选为50mPa·s以上,更优选为70mPa·s以上,进一步优选为100mPa·s以上。并且,复合聚酯组合物在40℃下的粘度优选为1650mPa·s以下,更优选为1200mPa·s以下,进一步优选为1000mPa·s以下。通过将复合聚酯组合物的粘度设在上述范围内,能够将复合聚酯组合物的摩擦系数抑制为较低,由此能够提高润滑性能。

[0139] 由于本发明的复合聚酯组合物具有如上所述的结构,因此具有从通常的流体润滑或弹性流体润滑区域至极压区域的摩擦系数的上升较小的优异的特征。认为这种优异的效果能够通过本发明中所得到的聚酯具有以放射状配置有侧链的立体结构而得到。本发明中所得到的聚酯是由一元醇构成的化合物,该一元醇由能够以放射状配置有侧链的多元醇、与其连接且以放射状延伸的多元羧酸及多元羧酸的末端连接基团构成。本发明中,通过以

多元醇为中心原子团具有侧链,能够使其立体结构确保更大的自由体积。由此,即使在高压下也能够抑制粘度及摩擦系数的上升。

[0140] 本发明中,GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分含有下述通式(2)所表示的酯成分。

[0141] [化学式9]



[0143] 在此,通式(2)中, R^1 表示(m+1)价以上的链状或环状的脂肪族连接基团或芳香族连接基团, R^2 表示具有氧基亚烷基结构的基团。并且,m表示1~3的整数。另外,作为 R^1 、 R^2 可取的具体的基团,与通式(a)的由 R^1 及 R^2 例示的基团相同。

[0144] GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分除了上述通式(2)所表示的酯成分以外,还可以进一步含有轻组分。其中,本发明中,GPC谱图的重均分子量为2000以下的成分含有43面积%以下。由此,除了在通常条件下,还能够在极压条件下发挥较高的润滑性能。

[0145] 本发明中,复合聚酯组合物中所含的聚酯的侧链可残存多元羧酸中的未反应的 COOH ,并且,也可以存在多元醇或一元醇中的未反应的 OH ,若 OH 及 COOH 残存,则羟基值和酸值上升,根据用途(例如,润滑剂的用途等)也有不优选的情况。在这种情况下,也能够通过另行进行酰化和/或酯化处理来使聚酯中的 OH 及 COOH 消失,从而降低羟基值和酸值。

[0146] 为了使聚酯中的 OH 消失,能够暂时得到侧链上残存 OH 的聚酯之后,进行使其至少一部分酰化的处理。酰化处理是通过将一元酸(R^1COOH)或一元酸酐($(\text{R}^1\text{CO})_2\text{O}$)添加到残存有 OH 的聚酯中并进行加热,从而使残存的 OH 转化为 OCOR^1 的处理。若通过酰化处理来减小羟基值,则与其他油性介质混合时,在容易混合等方面优选。

[0147] 并且,也可以进行使聚酯中的 COOH 消失的处理。例如,能够用重氮甲烷等进行处理来酯化。

[0148] 聚酯中的未反应的 OH 的比例能够通过测定 ^{13}C -NMR来判明。在润滑剂的用途中,聚酯的 OH 的残存率优选为0~40%,更优选为0~35%,进一步优选为0~30%。并且,在该用途中,聚酯的酸值(中和样品1g所需的 KOH 的mg数)优选为0~50,更优选为0~40,进一步优选为0~30。但是,并不限于该范围。

[0149] (复合聚酯组合物的制造方法)

[0150] 本发明的复合聚酯组合物能够通过使上述多元醇、多元羧酸及一元醇的至少3种原料在无溶剂条件下进行脱水缩合而得到。另外,在制造工序中,也可以使两种原料(例如,多元醇和多元羧酸、或多元羧酸和一元醇)先进行反应之后,使剩余的原料进行反应。

[0151] 在此,“无溶剂”的条件是指相对于多元醇、多元羧酸及一元醇的所有量而言,溶剂的含有率为1质量%以下,含有1质量%以下的少量的溶剂在本发明中包含于“无溶剂”条件中。

[0152] 并且,本发明中,可以在如上所得到的酯成分中混合有机钼化合物及有机锌化合物中的至少一种有机金属化合物。

[0153] 以当量确定多元醇、多元羧酸及一元醇的加入比率(混合比率)。在此所说的当量

是指反应中的COOH或OH的化学当量。若将多元醇的一个分子中的OH数设为n、将摩尔数设为M1,则多元醇的当量由 $n \times M1$ 进行定义。同样地,若将多元羧酸的一个分子中的COOH数设为m、将摩尔数设为M2,则多元羧酸的当量由 $m \times M2$ 进行定义。一元醇在一个分子中有一个OH,因此若将摩尔数设为M3,则由M3进行定义。上述比率为这些 $n \times M1$ 、 $m \times M2$ 、M3之比。

[0154] 本发明中,混合比率优选为多元醇:多元羧酸:一元醇=1:1~4:0.5~5。它们的混合比率更优选为1:2.0~4:1.5~5,进一步优选为1:2.2~4:2.5~5。由于优选聚酯的侧链被封端,因此尤其优选多元醇与一元醇的合计当量等于或大于多元羧酸的当量。

[0155] 通过使如上述那样加入的混合物在催化剂存在下或无催化剂下且在无溶剂条件下进行脱水缩合反应,能够得到本发明的复合聚酯组合物。

[0156] 通过使用催化剂,反应被加速,但去除催化剂的后处理变复杂,成为产物着色的原因,因此优选不使用。但是,使用时,在通常的催化剂下使用通常的条件及操作。关于此,可参考日本特表2001-501989号公报、日本特表2001-500549号公报、日本特表2001-507334号公报及日本特表2002-509563号公报中的参考文献。

[0157] 在结束加入后,在液温120~250℃、优选为130~230℃、进一步优选为130~220℃、尤其优选为140~220℃下进行反应。通过反应而产生的水优选被去除。

[0158] 就反应时间而言,相比于加入摩尔数,在更多情况下计算理论出水量,因此优选直至得到该水量的时刻为止进行反应,但难以彻底完成反应。即使在理论出水量为60~90%的时刻结束反应,复合聚酯组合物的润滑性也良好。反应时间为1~24小时,优选为3~18小时,进一步优选为5~18小时,最优选为6~15小时。

[0159] 在脱水缩合及去除挥发成分之后,可进一步对残存的OH进行酰化。当进行酰化时,添加适量一元酸(R^1COOH)或一元酸酐($(R^1CO)_2O$),优选添加适量一元酸酐($(R^1CO)_2O$),并加热至优选为100℃以上、进一步优选为120℃以上、尤其优选为150℃以上,由此能够将残存的OH的至少一部分、优选几乎全部转化为 $OCOR^1$ 。副产的挥发成分优选利用后述的蒸馏进行去除。另外, R^1 成为碳原子数1~10的烷基或芳基,优选碳原子数1~6的烷基或芳基,更优选为甲基、乙基、丁基、苯基,进一步优选为甲基或苯基,尤其优选为甲基。

[0160] 并且,在脱水缩合及去除挥发成分之后,为了使残存的COOH消失,可进行酯化处理。酯化处理例如能够添加重氮甲烷来进行,能够将COOH的至少一部分、优选几乎全部转化为甲酯。

[0161] 通过该反应,能够得到规定的聚酯及含有至少包含如上所述那样生成的酯的轻组分的复合聚酯组合物。在脱水缩合反应后,根据需要进行酰化处理和/或酯化处理之后,能够将所得到的复合聚酯组合物直接用于各种用途,例如用作润滑剂。并且,根据用途可进行各种处理。

[0162] 在反应及反应后的处理结束之后,优选进行过滤来去除尘土等。另外,当复合聚酯成为固体时,还可进行熔融而取出或者通过再沉淀而作为粉体取出。

[0163] (润滑剂组合物)

[0164] 本发明也可以涉及一种至少含有通过上述方法而得到的复合聚酯组合物的润滑剂组合物。例如,润滑剂组合物中可添加本发明的复合聚酯组合物及各种添加剂和/或介质。

[0165] 作为添加剂,例如可以举出选自抗磨剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、清洁剂、分散

剂、流动剂、固化剂、防腐蚀剂、密封相容剂、消泡剂、防锈剂、摩擦调节剂及增稠剂中的一种或两种以上。

[0166] 通过添加这种添加剂,能够赋予磨耗抑制等作为润滑剂的优选的功能。关于本发明中可使用的润滑剂,可参考日本特开2011-89106号公报的段落(0098)~(0165)的记载。

[0167] 并且,作为介质,可以举出选自矿物油、油脂化合物、聚烯烃油、硅油、醚油(优选全氟聚醚油、二苯醚油)、酯油(优选芳香族酯油、脂肪族单酯油、脂肪族二酯油及多元醇酯润滑油)中的一种或两种以上。

[0168] 本发明中,“介质”一般是指被称作“流动性液体”的所有的介质。但是,在室温或所使用的温度下无需为液状,除了液体以外,还可以利用固体及凝胶等任何方式的材料。关于本发明中所利用的介质并没有特别限制,根据用途可从各种液体中选择。关于本发明中可使用的介质,可参考日本特开2011-89106号公报的段落(0067)~(0096)的记载。

[0169] 作为介质,也优选使用烃系基础油,该烃系基础油通过将常压蒸馏和/或减压蒸馏原油而得到的润滑油馏分单独利用溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂化、溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢精制,硫酸清洗、粘土处理等精制处理中的一种或组合两种以上来进行精制而得到。作为烃系基础油,优选使用通过气相色谱蒸馏而得到的碳原子数分布的碳原子数24以下的成分的比例(CA)与碳原子数25以上的成分的比例(CB)之比(CA/CB)为2.0以上的基础油。CA/CB优选为2.5以上,更优选为3以上,最优选为5以上。通过将CA/CB设在上述范围内,能够得到充分低的80℃下的高温高剪切(HTHS)粘度。

[0170] 并且,优选为通过气相色谱蒸馏而得到的碳原子数分布的碳原子数18以下的成分的比例(CC)与碳原子数19以上的成分的比例(CD)之比CC/CD为0.3以下的烃系基础油。CC/CD优选为0.25以下,进一步优选为0.2以下,最优选为0.1以下。通过将CC/CD设在上述范围内,即使是发电机用引擎,也能够抑制润滑油消耗量。

[0171] 在此所说的气相色谱蒸馏在下述条件下实施。

[0172] Model:Shimadzu Corporation制GC-2010

[0173] Column:Ultra ALLOY-1HT (30mm×0.25mmΦ)

[0174] 载气:氦气200kPa

[0175] Detector:FID

[0176] Det.Temp.:350℃

[0177] Oven Temp.:80℃~320℃ (5min)

[0178] Temp.Rate:5℃/min

[0179] Inj.Vol:1μL甲苯溶液

[0180] 作为介质,也可以使用矿物油系基础油,该矿物油系基础油通过将以下所示的基础油(1)至(8)作为原料,将该原料油和/或从该原料油中回收的润滑油馏分通过规定的精制方法进行精制并回收润滑油馏分而得到。

[0181] (1)石蜡基系原油和/或混合基系原油通过常压蒸馏而得到的馏出油

[0182] (2)石蜡基系原油和/或混合基系原油的常压蒸馏残渣油通过减压蒸馏而得到的馏出油(WVGO)

[0183] (3)通过润滑油脱蜡工序而得到的蜡(疏松石蜡等)和/或通过天然气液化(GTL)工艺等而得到的合成蜡(Fischer-Tropsch蜡、GTL蜡等)

[0184] (4)选自基础油(1)至(3)中的一种或两种以上的混合油和/或混合油的缓和加氢裂化(mild-hydrocracking)处理油

[0185] (5)选自基础油(1)至(4)中的两种以上的混合油

[0186] (6)基础油(1)、(2)、(3)、(4)或(5)的脱沥青油(DAO)

[0187] (7)基础油(6)的缓和加氢裂化处理油(MHC)

[0188] (8)选自基础油(1)至(7)中的两种以上的混合油

[0189] 另外,作为上述规定的精制方法,优选加氢裂化、加氢精制等氢化精制;糠醛溶剂萃取等溶剂精制;溶剂脱蜡和催化脱蜡等脱蜡;用酸性粘土或活性粘土等的粘土精制;硫酸清洗、苛性钠清洗等药品(酸或碱)清洗等。本发明中,可单独进行这些精制方法中的一种,也可以组合进行两种以上。并且,当组合两种以上的精制方法时,其顺序并没有特别限制,可适当选定。

[0190] 另外,作为介质,尤其优选通过对选自上述基础油(1)至(8)中的基础油或从基础油中回收的润滑油馏分进行规定的处理而得到的下述基础油(9)或(10)。

[0191] (9)将选自上述基础油(1)至(8)中的基础油或从基础油中回收的润滑油馏分进行加氢裂化,并对其产物或由其产物通过蒸馏等而回收的润滑油馏分进行溶剂脱蜡或催化脱蜡等脱蜡处理、或者在进行脱蜡处理之后进行蒸馏而得到的加氢裂化矿物油

[0192] (10)将选自上述基础油(1)至(8)中的基础油或从基础油中回收的润滑油馏分进行加氢异构化,对其产物或从其产物中通过蒸馏等而回收的润滑油馏分进行溶剂脱蜡或催化脱蜡等脱蜡处理、或者在进行脱蜡处理之后进行蒸馏而得到的加氢异构化矿物油

[0193] 并且,在得到上述(9)或(10)的介质时,可以在合适的步骤中根据需要进一步设置溶剂精制处理和/或加氢精制处理工序。

[0194] 矿物油系基础油在100℃下的运动粘度优选为10mm²/s以下,更优选为9mm²/s以下,进一步优选为8mm²/s以下,最优选为7mm²/s以下。另一方面,100℃下的运动粘度优选为1mm²/s以上,更优选为1.5mm²/s以上,进一步优选为2mm²/s以上,最优选为2.3mm²/s以上。

[0195] 在此所说的100℃下的运动粘度是指ASTM D-445中所规定的100℃下的运动粘度。

[0196] 作为介质,优选将100℃下的运动粘度在下述范围内的矿物油系基础油通过蒸馏等而分馏后进行使用。另外,也可以将(I)和(II)混合使用,但优选单独使用(I)。

[0197] (I) 100℃下的运动粘度为1mm²/s以上、优选为2.3mm²/s以上、且小于3mm²/s、优选为2.9mm²/s以下的矿物油系基础油

[0198] (II) 100℃下的运动粘度为3mm²/s以上、优选为3.5mm²/s以上、且4.5mm²/s以下、优选为4.0mm²/s以下的矿物油系基础油

[0199] 矿物油系基础油的粘度指数优选为90以上,更优选为105以上,进一步优选为110以上。并且,优选为160以下。并且,矿物油系基础油(I)的粘度指数优选为90以上,更优选为105以上,进一步优选为110以上,最优选为120以上。并且,优选为160以下。并且,矿物油系基础油(II)的粘度指数优选为110以上,更优选为120以上,进一步优选为130以上,最优选为140以上。并且,优选为160以下。通过将矿物油系基础油的粘度指数设在上述范围内,粘度-温度特性及热/氧化稳定性、挥发防止性变良好,抗磨性得到提高。

[0200] 另外,本发明中所说的粘度指数是指依据JIS K 2283-1993测定的粘度指数。

[0201] 并且,矿物油系基础油在15℃下的密度(ρ_{15})与润滑油基础油成分的粘度级别有

关,优选为下述式所表示的 ρ 的值以下即 $\rho_{15} \leq \rho$ 。

[0202] $\rho = 0.0025 \times kv100 + 0.816$

[0203] 式中, $kv100$ 表示润滑油基础油成分在100℃下的运动粘度(mm^2/s)。

[0204] 另外,通过将矿物油系基础油在15℃下的密度(ρ_{15})设在上述范围内,能够提高粘度-温度特性及热/氧化稳定性,进而提高挥发防止性及低温粘度特性,能够实现省燃耗性。

[0205] 具体而言,矿物油系基础油在15℃下的密度(ρ_{15})优选为0.880以下,更优选为0.870以下,进一步优选为0.860以下,最优选为0.850以下,并且优选为0.785以上。另外,本发明中所说的15℃下的密度是指依据JIS K 2249-1995在15℃下测定的密度。

[0206] (润滑剂组合物的性质)

[0207] 本发明的润滑剂组合物在40℃下的粘度优选为1650mPa·s以下,更优选为1200mPa·s以下,进一步优选为1000mPa·s以下。根据使用环境要求适当的粘性,因此粘性需配合于此。

[0208] 本发明的润滑剂组合物的构成元素优选仅由碳、氢、氧及氮构成,进一步优选仅由碳、氢及氧构成。并且,关于用作油性介质的油,仅由碳、氢及氧构成的材料也有多种。通过将它们进行组合,能够制备出构成元素仅由碳、氢、氧及氮构成的组合物。

[0209] 另外,现行的润滑油通常含有磷、硫、重金属。考虑到环境负荷,润滑油与燃料一同燃烧的二冲程引擎中所使用的润滑油中不含磷和重金属,但四冲程引擎中所使用的润滑油中含有一半量左右的硫。即,现行的润滑技术中,推测最低条件为必须由硫成分形成边界润滑膜,但由于含有硫元素,对用于废气净化的催化剂的负荷非常大。该废气净化催化剂中使用铂或镍,但磷或硫的中毒带来的影响成为重大问题。从这一点考虑,构成润滑油的组合物的元素仅由碳、氢、氧及氮构成的优点也非常大。另外,仅由碳、氢、氧构成时最适合于机油以外的工业用机械、尤其是食品制造相关设备的润滑油。现行技术中,采用牺牲摩擦系数而考虑到环境的元素组成。这对为了进行冷却而需要大量水的金属的切削/加工用润滑油也是非常优选的技术。

[0210] (润滑剂组合物的制备方法)

[0211] 本发明的润滑剂组合物能够通过将复合聚酯组合物添加于油性介质中或水性介质中并进行溶解和/或分散来进行制备。溶解和/或分散可在加温下进行。复合聚酯组合物的添加量相对于油性介质的质量而言,优选以10质量%以上进行添加。但是,并不限定于该范围,只要上述化合物为显示出摩擦减少作用的充分的量,则也可以在上述范围外。

[0212] (润滑剂组合物的用途)

[0213] 本发明的润滑剂组合物作为润滑剂是有用的。即,本发明也就是涉及一种含有上述复合聚酯组合物的润滑剂或含有上述润滑剂组合物的润滑剂。

[0214] 本发明的润滑剂例如供给至两个滑动面之间,可用于减少摩擦。本发明的组合物能够在滑动面形成皮膜。作为滑动面的材质,钢铁中具体可以举出机械结构用碳钢、镍铬钢材/镍铬钼钢材/铬钢材/铬钼钢材/铝铬钼钢材等机械结构用合金钢、不锈钢、马氏体时效钢等。

[0215] 作为滑动面的材质,还广泛使用钢铁以外的各种金属、或金属以外的无机或有机材料。作为金属以外的无机或有机材料,可以举出各种塑料、陶瓷、碳等及其混合体等。更具体而言,作为钢铁以外的金属材料,可以举出铸铁、铜/铜-铅/铝合金、其铸件及白色金属。

[0216] 另外,关于滑动面的材质,可参考日本特开2011-89106号公报的段落(0168)~(0175)的记载。

[0217] 本发明的润滑剂可用于各种用途中。例如,可用作润滑脂用润滑油、脱模剂、内燃机用机油、金属加工用(切削用)油、轴承用油、燃机用燃料、车辆机油、齿轮油、汽车用工作油、船舶/航空器用润滑油、机械油、涡轮油、液压工作油、压缩机/真空泵油、制冷机油、金属加工用润滑油剂、磁记录介质用润滑剂、微型机械用润滑剂、人工骨用润滑剂、吸震器油或轧制油。另外,还可用于具有往复移动式或旋转式的封闭型压缩机的空调或冰箱、汽车用空调或除湿机、冷冻库、冷冻冷藏仓库、自动销售机、陈列柜、化学设备等冷却装置等。

[0218] 就不含氯系化合物的金属加工用润滑油剂而言,例如在对钢铁材料或Al合金等金属材料进行热轧或进行切削等加工时,并且作为铝的冷轧油、切削油、磨削油、拉拔加工油、冲压加工油等金属加工油或金属的塑性加工油,尤其作为高速、高负荷加工时的磨耗、破损、表面粗糙的抑制剂,并且作为可适用于拉削加工、枪钻加工等低速/重切削中的金属加工油组合物也是有用的。

[0219] 并且,可用于各种润滑脂用润滑油、磁记录介质用润滑剂、微型机械用润滑剂或人工骨用润滑剂等。并且,由于能够将组合物的元素组成用作碳水化合物,因此通过将例如作为乳化、分散化、可溶化剂被广泛利用于蛋糕粉(cakemix)、色拉调料、起酥油、巧克力等中的、含聚氧乙烯醚的山梨糖醇酐脂肪酸酯、食用油作为基础油的组合物用作润滑油,能够将对人体完全无害的高性能润滑油用于食品生产线的制造设备或医疗设备部件的润滑。

[0220] 另外,通过将本发明的组合物乳化分散于水系中或者分散于极性溶剂中或树脂介质中,能够用作切削油或轧制油。

[0221] 并且,本发明的润滑剂组合物也可以作为脱模剂而利用于各种用途中。例如,可用作聚碳酸酯树脂、阻燃性聚碳酸酯树脂、电子摄影装置或静电记录装置等中所使用的图像形成用色粉的主成分即结晶性聚酯树脂、各种成型用热塑性树脂组合物及半导体封装用环氧树脂组合物等脱模剂。脱模剂的一方式为相对于聚碳酸酯树脂等树脂100质量份而言含有0.01~10质量份(优选0.1~5质量份)的复合聚酯组合物的方式。

[0222] 并且,通过预先揉进或涂布于衣料等纤维产品,还能够用作促进附着于纤维产品上的污染的脱离来防止纤维产品的污染的防污剂。

[0223] 实施例

[0224] 以下,举出实施例和比较例对本发明的特征进行进一步具体的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的宗旨,则可适当进行变更。因此,本发明的范围不应通过以下所示的具体例作限定性的解释。

[0225] (实施例1~8)

[0226] <聚酯的合成>

[0227] 将表1中所记载的多元醇、多元羧酸、一元醇以成为表1中所记载的质量份的方式加入到带有Dean-Stark脱水装置的反应容器中。其后,在液温160~220℃下,以氮流量0.5L/min搅拌10小时。去除搅拌中产生的水。放冷至室温,得到作为黄色透明的液状物的复合聚酯组合物。

[0228] (比较例1~8)

[0229] 将与多元醇相同重量份的甲苯作为溶剂,在液温200℃下进行反应,除此以外,在

相同条件下合成比较例1～8的聚酯。

[0230] [表1]

[0231]

化合物序号	多元醇序号		多元羧酸序号		一元醇序号	
	种类	混合量(当量比)	种类	混合量(当量比)	种类	混合量(当量比)
化-1	PA-2	1	CA-8	2.2	MA-1-2-1	2.5
化-2	PA-2	1	CA-8	3	MA-8-2-1	2.7
化-3	PA-2	1	CA-8	2.4	MA-15-2-4	3
化-4	PA-2	1	CA-9	2.4	MA-1-2-1	3.5
化-5	PA-2	1	CA-9	3	MA-6-2-1	4
化-6	PA-2	1	CA-9	3.5	MA-19-2-1	4
化-7	PA-13	1	CA-4	2.2	MA-1-2-1	3
化-8	PA-13	1	CA-6	3.2	MA-1-2-4	3
化-9	PA-13	1	CA-7	4	MA-15-2-4	4
化-10	PA-13	1	CA-8	2.5	MA-1-2-1	3
化-11	PA-13	1	CA-8	2.2	MA-1-2-2	3
化-12	PA-13	1	CA-8	2.6	MA-5-2-1	3
化-13	PA-13	1	CA-8	3	MA-5-2-2	4
化-14	PA-13	1	CA-8	3	MA-6-2-1	3
化-15	PA-13	1	CA-8	2.6	MA-15-2-4	3
化-16	PA-13	1	CA-8	2.3	MA-19-2-1	4
化-17	PA-13	1	CA-9	3.5	MA-1-2-1	4
化-18	PA-13	1	CA-9	4	MA-1-2-2	4
化-19	PA-13	1	CA-9	3.1	MA-5-2-1	3
化-20	PA-13	1	CA-9	2.4	MA-5-2-2	3
化-21	PA-13	1	CA-9	2.4	MA-6-2-1	3
化-22	PA-13	1	CA-9	2.6	MA-15-2-4	3
化-23	PA-13	1	CA-11	2.5	MA-1-2-2	4
化-24	PA-13	1	CA-18	2.8	MA-1-3-1	4
化-25	PA-13	1	CA-20	2.5	MA-6-2-1	3
化-26	PA-13	1	CA-21	3	MA-19-2-1	4
化-27	PA-14	1	CA-4	2.2	MA-1-2-1	3
化-28	PA-14	1	CA-6	3.2	MA-1-2-4	3
化-29	PA-14	1	CA-7	4	MA-15-2-4	4
化-30	PA-14	1	CA-8	2.5	MA-1-2-1	3
化-31	PA-14	1	CA-8	2.2	MA-1-2-2	3
化-32	PA-14	1	CA-8	2.6	MA-5-2-1	3

[0232]

化-33	PA-14	1	CA-8	3	MA-5-2-2	4
化-34	PA-14	1	CA-8	3	MA-6-2-1	3
化-35	PA-14	1	CA-8	2.6	MA-15-2-4	3
化-36	PA-14	1	CA-8	2.3	MA-19-2-1	4
化-37	PA-14	1	CA-9	3.5	MA-1-2-1	4
化-38	PA-14	1	CA-9	4	MA-1-2-2	4
化-39	PA-14	1	CA-9	3.1	MA-5-2-1	3
化-40	PA-14	1	CA-9	2.4	MA-5-2-2	3
化-41	PA-14	1	CA-9	2.4	MA-6-2-1	3
化-42	PA-14	1	CA-9	2.6	MA-15-2-4	3
化-43	PA-14	1	CA-11	2.5	MA-1-2-2	4
化-44	PA-14	1	CA-18	2.8	MA-1-3-1	4
化-45	PA-14	1	CA-20	2.5	MA-6-2-1	3
化-46	PA-14	1	CA-21	3	MA-19-2-1	4
化-47	PA-15	1	CA-4	2.2	MA-1-2-1	3
化-48	PA-15	1	CA-6	3.2	MA-1-2-4	3
化-49	PA-15	1	CA-7	4	MA-15-2-4	4
化-50	PA-15	1	CA-8	2.5	MA-1-2-1	3
化-51	PA-15	1	CA-8	2.2	MA-1-2-2	3
化-52	PA-15	1	CA-8	2.6	MA-5-2-1	3
化-53	PA-15	1	CA-8	3	MA-5-2-2	4
化-54	PA-15	1	CA-8	3	MA-6-2-1	3
化-55	PA-15	1	CA-8	2.6	MA-15-2-4	3
化-56	PA-15	1	CA-8	2.3	MA-19-2-1	4
化-57	PA-15	1	CA-9	3.5	MA-1-2-1	4
化-58	PA-15	1	CA-9	4	MA-1-2-2	4
化-59	PA-15	1	CA-9	3.1	MA-5-2-1	3
化-60	PA-15	1	CA-9	2.4	MA-5-2-2	3
化-61	PA-15	1	CA-9	2.4	MA-6-2-1	3
化-62	PA-15	1	CA-9	2.6	MA-15-2-4	3
化-63	PA-15	1	CA-11	2.5	MA-1-2-2	4
化-64	PA-15	1	CA-18	2.8	MA-1-3-1	4
化-65	PA-15	1	CA-20	2.5	MA-6-2-1	3
化-66	PA-15	1	CA-21	3	MA-19-2-1	4

[0233] <润滑剂的制备>

[0234] 在基础油(100中性油,100℃下的粘度4.4mm/s²)中以表2所示的条件1~5的比例

混合表1所示的复合聚酯组合物和有机金属化合物来制备润滑剂。条件1~5的润滑剂的摩擦系数通过下述方法进行测定,按下述基准进行评价。结果示于表3。

[0235] 另外,GPC谱图中的轻组分的计算在下述条件下进行。装置使用“HLC-8220GPC (TOSOH CORPORATION制)装置”,柱使用“TSKgel、SuperHZM-H (TOSOH CORPORATION制, 4.6mmID×15cm)”、“TSKgel、SuperHZ4000 (TOSOH CORPORATION制, 4.6mmID×15cm)”、“TSKgel、SuperHZ2000 (TOSOH CORPORATION制, 4.6mmID×15cm)”这3个,作为保护柱,使用“TSKguardcolumn、SuperHZ-H (TOSOH CORPORATION制, 4.6mmID×15cm)”。

[0236] GPC的条件如下所述。

[0237] • 洗脱液 THF含稳定剂液

[0238] • 方法 THF8220

[0239] • 流速 0.35ml/min

[0240] • 测定温度 40℃ (柱,入口,RI)

[0241] • 分析时间 20分

[0242] • 收集条件 采样间隔100msec

[0243] • 标准浓度 0.1%

[0244] • 试样浓度 0.1% (5mg+5ml (洗脱液) (用0.45μm过滤器进行过滤)

[0245] • 样品注入量 10μl

[0246] 并且,校准曲线由TOSOH CORPORATION制“TSKstandard POLYSTYRENE”的以下6个样品进行制作。

[0247] • 7.06×10^5 F-80 (TS-201)

[0248] • 1.90×10^5 F-20 (TS-140)

[0249] • 3.79×10^4 F-4 (TS-202)

[0250] • 1.81×10^4 F-2 (TS-504)

[0251] • 5.97×10^3 A-5000 (TS-503)

[0252] • 1.05×10^3 A-1000 (TS-501)

[0253] <评价>

[0254] (极压条件下中的摩擦系数)

[0255] 使用振动型摩擦磨耗试验机 (Optimol Instruments Prueftechnik GmbH Co., Ltd.制,商品名:SRV 4),在振动数100Hz、振幅2.0mm、载荷30N、温度65℃、试验时间30分钟的条件测定摩擦系数。

[0256] A等级:摩擦系数<0.050

[0257] B等级: $0.050 \leq$ 摩擦系数<0.055

[0258] C等级: $0.055 \leq$ 摩擦系数<0.060

[0259] D等级: $0.060 \leq$ 摩擦系数<0.070

[0260] E等级:摩擦系数 ≥ 0.070

[0261] [表2]

[0262]

		条件 1	条件 2	条件 3	条件 4	条件 5
聚酯组合 物	质量%	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MoDTC	C8-MoDTC Mo 量 (ppm)	—	—	400	—	400
	C16-MoDTC Mo 量 (ppm)	—	—	—	800	—
ZnDTP	C3/C6 ZnDTP (第 2 等级) 磷量 (质量%)	—	—	—	—	0.1
无灰分散 剂	含硼琥珀酸酐亚胺 (质量%)	—	5	5	5	5

[0263] C8-MoDTC: 硫化氧化钼-N,N-二-辛基二硫代氨基甲酸酯

[0264] C16-MoDTC: 硫化氧化钼-N,N-二-十三烷基二硫代氨基甲酸酯

[0265] C3/C6ZnDTP: 异丙基-1-乙基丁基二硫代磷酸锌

[0266] [表3]

[0267]

	化合物 No.	重均分子量为 2000 以下的成分 的 GPC 面积%	摩擦系数				
			条件 1	条件 2	条件 3	条件 4	条件 5
比较例 1	化-10	48	D	D	C	C	B
比较例 2	化-10	46	B	B	B	B	B
实施例 1	化-10	43	A	A	A	A	A
实施例 2	化-10	38	A	A	A	A	A
实施例 3	化-10	34	A	A	A	A	A
比较例 3	化-11	47	C	C	C	C	C
实施例 4	化-11	33	A	A	A	A	A
比较例 4	化-13	48	D	D	C	C	C
实施例 5	化-13	38	A	A	A	A	A
比较例 5	化-27	50	D	D	C	C	C
实施例 6	化-27	40	A	A	A	A	A
比较例 6	化-28	52	D	D	C	C	C
实施例 6	化-28	43	A	A	A	A	A
比较例 7	化-47	48	C	C	B	B	B
实施例 7	化-47	37	A	A	A	A	A
比较例 8	化-17	48	D	D	C	B	C
实施例 8	化-17	40	A	B	A	A	A

[0268] 由表3可知,实施例1~8的润滑剂的摩擦系数被抑制为极低。即,利用本发明的制造方法而得到的复合聚酯组合物能够发挥优异的润滑性能。并且,实施例1~8中,由于规模扩大(scale up)适应性较高,因此能够实现批量生产。

[0269] 另一方面,可知比较例1~8的润滑剂的摩擦系数变大。

[0270] 另外,在实施例1~3及比较例1及2的条件5中,仅将基础油改变以下,同样进行评价。将结果示于表4。

[0271] 基础油A: (1) 石蜡基系原油和/或混合基系原油通过常压蒸馏而得到的馏出油

[0272] 基础油B: (2) 石蜡基系原油和/或混合基系原油的常压蒸馏残渣油通过减压蒸馏而得到的馏出油(WVGO)

[0273] 基础油C: (3) 通过润滑油脱蜡工序而得到的蜡(疏松石蜡等)和/或通过天然气液化(GTL)工艺等而得到的合成蜡(Fischer-Tropsch蜡、GTL蜡等)

[0274] 基础油D: (4) 选自基础油(1)至(3)中的一种或两种以上的混合油和/或混合油的加氢裂化处理油

[0275] 基础油E: (5) 选自基础油(1)至(4)中的两种以上的混合油

[0276] 基础油F: (6) 基础油(1)、(2)、(3)、(4)或(5)的脱沥青油(DAO)

[0277] 基础油G: (7) 基础油(6)的加氢裂化处理油(MHC)

[0278] 基础油H: (8) 选自基础油(1)至(7)中的两种以上的混合油

[0279]

[表 4]

	化合物 No.	重均分子量 为 2000 以下 的成分的 GPC 面积%	摩擦系数 (条件 5)							
			基础油 A	基础油 B	基础油 C	基础油 D	基础油 E	基础油 F	基础油 G	基础油 H
比较例 1	化-10	48	D	C	C	C	C	D	C	C
比较例 2	化-10	46	D	D	D	C	D	C	C	D
实施例 1	化-10	43	A	B	A	B	A	B	A	B
实施例 2	化-10	40	B	A	A	A	A	B	B	A
实施例 3	化-10	38	A	A	B	A	B	A	A	A

[0280] 由表4可知,实施例1~3的润滑剂的摩擦系数与基础油的种类无关地被均抑制为

较低。

[0281] 产业上的可利用性

[0282] 根据本发明,可得到能够发挥优异的润滑性能的复合聚酯组合物。另外,通过使用本发明的制造方法,能够减轻对环境的负荷,并且能够进行复合聚酯组合物的批量生产,因此产业上的可利用性较高。

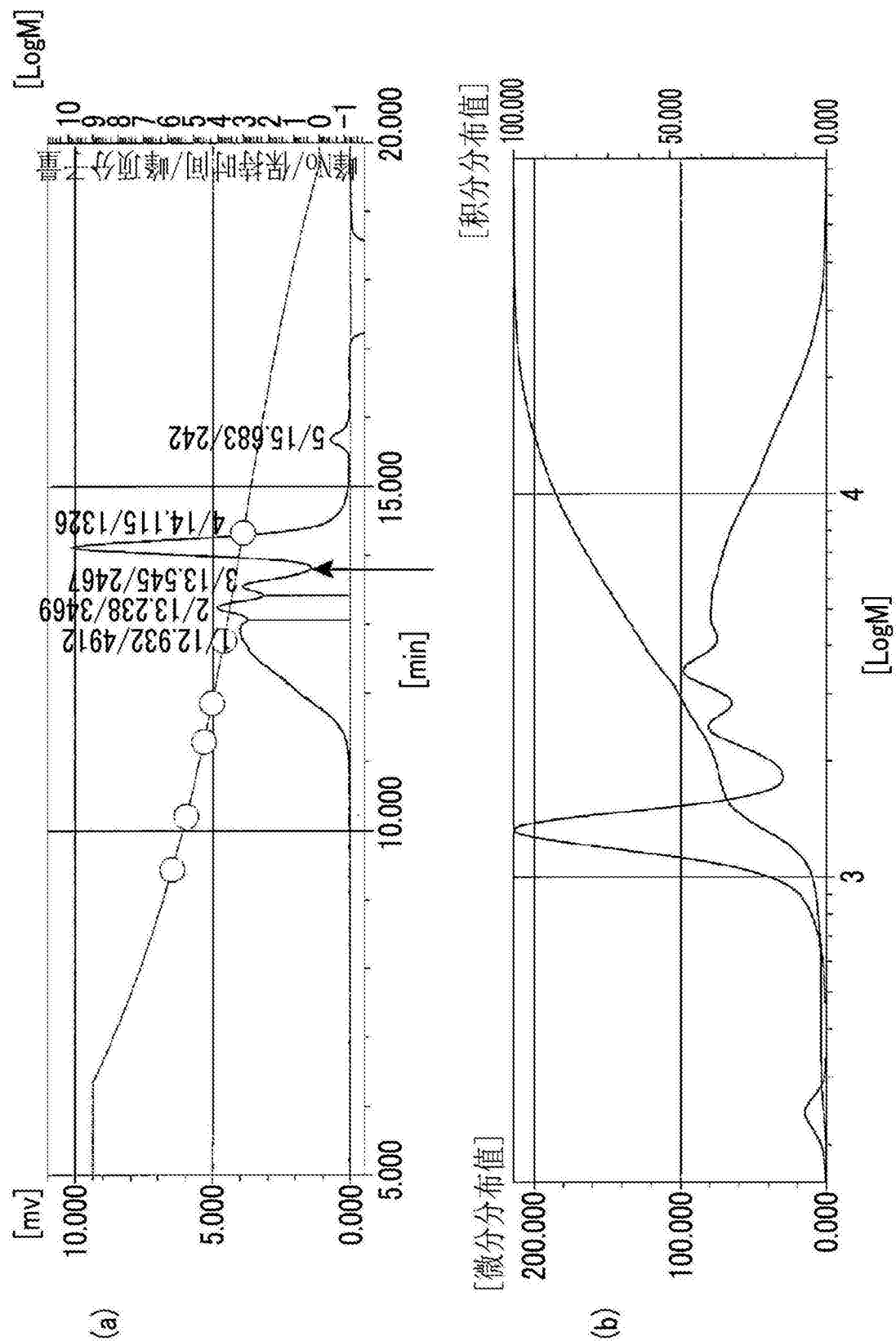


图1