



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93104651.3

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C10M143/06

[45]授权公告日 1996年12月4日

[24]颁证日 96.9.21

[21]申请号 93104651.3

[22]申请日 93.3.30

[73]专利权人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 H·E·巴克曼 史宗冈

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

// C10N30:00

标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 消除含油功能流体形成油雾的方法

[57]摘要

公开了一种从含油功能流体,如链锯润滑油消除油雾或溅出的方法,将功能流体与消雾有效量的由C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>α-单烯烃与至少一种另外的5到约20个碳原子的α-单烯烃调和在一起,所述共聚物的粘度平均分子量为约500,000到约10,000,000。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种消除单一用途含油功能流体油雾产生的方法，其特征在于向该单一用途含油功能流体中混入 0.005%~0.04% (重量) 的由丁烯-1 与(二十)烯-1 共聚制得的共聚物，所述共聚物的粘度平均分子量为从 100000 到 20000000。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述共聚物包括 10%~90% (摩尔) 的丁烯-1 获得到的单体和 90%~10% (摩尔) 的十二烯-1 的单体。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述丁烯-1 得到的单元占所述共聚物的 25%~75% (摩尔)。

4. 权利要求 1~3 任一项的方法，其中所述共聚物的粘度平均分子量为 500000 到 10000000。

5. 权利要求 1~3 任一项的方法，进一步包括将所述单一用途的含油功能流体和所述消除油雾共聚物添加剂与有效量的至少一种选自：(i) 防锈剂，(ii) 抗氧化剂，(iii) 倾点下降剂和(iv) 抗磨损剂的其它添加剂混合。

## 消除含油功能流体形成油雾的方法

本发明涉及一种消除适于单一用途的含油功能流体形成油雾的方法，这些流体的例子如凿岩机用油、农业喷雾机械用油、链锯用油、硝酸铵燃料油爆炸剂，金属薄片润拔油及类似的。更具体地，本发明涉及向单一用途含油功能流体，如链锯润滑油组合物，添加可消除烟雾剂量的、用含3到约20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃制备的高分子量的共聚物。

用作链锯的润滑油的含油组合物一般含有润滑油成分和粘合剂成分，后者可以防止组合物在使用中起雾或从链的末端溅出。已知的链锯润滑剂组合物，如公开于U. S. 4740324中的，含有粘合剂成分如聚乙二醇或聚丙烯酰胺，每种分子量为1百万或更高，或者含松香树脂，如由terpentine balsam中得到的香脂，由树根提取液得到的根树脂(root resin)和妥尔油精馏得到的妥尔树脂。

抗雾添加剂在各种其他的润滑油组合物中的使用也已有阐述。如，U. S. 3929652和U. S. 4210544即阐述了用作重负荷切削油的双效切削油及机器润滑油，其中含有基质油、极压添加剂、防铜腐蚀剂及优选的乙烯、丙烯共聚物抗雾添加剂。特别优选的共聚物抗雾添加剂的分子量在约70000到约100000范围并且丙烯的含量为约35%到约50%。

英国专利1,525,599公开了一种金属加工润滑油组合物，其中主要含润滑粘度的油，和少量的，足以防止组合物在使用时起雾的，至少一种油溶性的乙烯共聚物，其粘度平均分子量(viscosity average molecular weight)范围为130,000到250,000。该乙烯共

聚物是由乙烯和一较重的烯烃共聚得到。所述较重的烯烃选自含3至12个碳原子的末端不饱和的直链单烯烃，含有9个或10个碳原子的 $\alpha$ -苯基-1-链烯烃，2-降冰片烯，含5到8个碳原子的末端不饱和的非共轭二烯烃，二聚环戊二烯；5-亚甲基-2-降冰片烯，和它们的混合物。优选地，较重的烯烃是丙烯而共聚物中乙烯与较重烯烃的摩尔比范围为1:3到3:1。

U. S. 3, 919, 098阐述了具有改进了的低雾特性的金属加工组合物。所述的组合物中主要含烃油和少量的选自聚异丁烯，聚-正-丁烯及其混合物的抗雾添加剂。所述该抗雾添加剂的粘度平均分子量为30万到1000万。

U. S. 3, 805, 918阐述了将油组合物气动分散细滴分散于各种待润滑的机器元件表面的雾油润滑体系。该发明记述的油组合物中含有少量特定的聚烯烃可以减少润滑过程中散逸油雾的量。所公开的聚烯烃为乙烯的 $C_2C_x$ 共聚物，粘度平均分子量大于5000。其中乙烯含量为40—80摩尔百分数，而定义为 $C_x$ 的单元由 $C_3$ — $C_{12}$ 的单烯烃得到。优选的聚烯烃为乙烯—丙烯共聚物。

U. S. 4105569阐述了纱线整理剂(yarn finishes)，特别是络筒油类型(the coning oil type)，其中含有一种粘度指数改进剂，如聚甲基丙烯酸酯，聚烷基苯乙烯，乙烯—丙烯共聚物或聚异丁烯。粘度指数改进剂使得整理剂对于被处理的纱线表面具有更好的附着性能，滑落倾向性小，在被处理纱线高速卷绕时，少发生表面“断开”(throw-off)。纱线整理剂的组成中还含有聚硅氧烷，可以起到减小整理剂表面张力并且在高速卷绕过程中防止雾形成的作用。

U. S. 4, 400, 281提到了改进纺织润滑组合物的附着和粘合特性，

组合物中含有矿物油、脂肪酸酯或天然油脂及乳化剂，方法是向纺织润滑组合物中添加0.01-10 wt%分子量1百万到1千万的聚合物，其中既有由一般的 $C_6-C_{14}$   $\alpha$ -单烯烃的均聚物，也有两个或多个一般的 $C_4-C_{20}$   $\alpha$ -单烯烃的共聚物。在可能向纺织润滑组合物添加的共聚物中，有丁烯-1与至少一个 $C_5-C_{14}$   $\alpha$ -单烯烃如己烯-1，辛烯-1，癸烯-1，十二烯-1和/或十四碳烯-1形成的共聚物。聚合物的添加改进了润滑组合物的附着性能而没有降低其润滑性能，并且降低了组合物甩出的倾向。

U. S. 4, 173, 455谈到含水柴油(机燃料)乳剂，其中含有柴油(机燃料)，特殊的乳化剂，抗雾剂和水。向燃料乳剂中加入抗雾剂可以防止燃料箱遭受破裂时乳剂因碰撞而雾化。抗雾剂被认为能使燃料乳剂以"薄片"(sheets)和"珠串"(strings of beads)的形式从破裂的燃料箱中排出，这样不致给爆炸燃烧提供足够大的表面积。据述，用于柴油(机燃料)乳剂的抗雾剂为长链、高分子量聚合的，并改进了油在管道中的流动。该专利第3栏，32-35行，指出专利权人所用的抗雾剂是购买的商品名称CDR或AM-1(自大陆油业公司Continental Oil Company)的专利组合物，且该抗雾剂组成是非公知的。CDR或AM-1聚合物组合物本身究竟是什么本申请人并不知道，但相信该组合物中含有辛烯-1的均聚物。

U. S. 4, 384, 089和4, 527, 581 谈到可以通过向烃液中加入少量的某些聚合物来减少烃类在通过运输管线时通常会发生的摩擦损失。U. S. 4, 384, 089中公开的共聚物含有两个或多个3到20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃的共聚物，而U. S. 4, 527, 581中所述的共聚物为丁烯-1与其他5-20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃的共聚物。除了用作烃类油管道中的摩擦减除剂，这两篇专利都没有提到将共聚物用于其他用途。

本发明的一个目的是提供一种方法，给予在在承受剪切、离心或重力引力时会从它本身或从它起作用的表面上离开的含油功能流体以弹性或回弹性。

另一目的是通过向其加入高分子 $\alpha$ -烯烃共聚物增粘剂提高含油功能流体的粘合和附着强度。

本发明的又一目的是，提供一种适于单一用途的含油功能流体，如用以润滑链锯的杆和连接部位的功能流体，通过向其添加可消除油雾的量的共聚物来防止功能流体起雾和溅出。所述共聚物由至少两个含3到约20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃制成，粘度平均分子量约500,000到10,000,000。

本发明还有一个目的，提供润滑油组合物，如链锯润滑油组合物，含有可消除雾的量的共物，该共聚物由 $C_3$ 或 $C_4$ 单烯烃与至少一个带5至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚得到。并提供一种用所述组合物润滑金属表面的方法。

这些和其他的目的通过用主要含基质油成分和少量的，可消除油雾量的共聚物成分来组成含油功能流体来实现。所述共聚物由至少一个选自丙烯和丁烯-1的单烯烃与一个另外的带有5到20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃制得。本发明优选的实施方案中，消除油雾的共聚物是由丁烯-1与至少一个其他的带有5到20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃共聚制得。优选地，与丁烯-1共聚的 $\alpha$ -单烯烃是那些带有6至14个碳原子的，己烯-1，辛烯-1，癸烯-1，十二烯-1和十四碳烯-1都是最优选的共聚单体。与基质油组分混合的共聚物油雾消除剂的粘度平均分子重量最好超过100,000，如，100,000到约20,000,000，通常含有约10到90摩尔百分数的 $C_3$ - $C_4$ 烃单元，约90到100摩

尔百分数来自其他的 $C_5-C_{20}$   $\alpha$ -单烯烃单元。

共聚物消雾剂以可以有效地产生理想的消雾效果的浓度加入到含油功能流体中。在本发明优选的实施方案中，丙烯或丁烯-1与 $C_6$ 到 $C_{14}$ 的 $\alpha$ -单烯烃共聚。共聚物消雾剂含有25到75摩尔百分数的从 $C_3$ -或 $C_4$ -得到的烃类单元，以约0.0001 wt% (1ppm)到约0.04 wt% (400ppm)的浓度加入到功能流体组合物中，其粘度平均分子量范围为约500,000到约10,000,000。用于本发明的更优选的共聚物是那些由丁烯-1和一个或多个己烯-1，辛烯-1，癸烯-1，十二碳烯-1和十四碳烯-1形成的共聚物。

虽然本发明适于对很多种含油功能流体进行起雾、溅出、雾化及类似情况的消除，为了说明的方便，下文的叙述限于讨论特别适于单一润滑用途的功能流体如链锯杆的润滑剂。

当链锯润滑流体组合物中主要含润滑粘度的油和少量的丙烯或丁烯-1与至少一个带有5到约20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃共聚而成的高分子量共聚物时，链锯操作过程中起雾或溅出令人惊异地少。典型地，高分子量共聚物以约0.005到约0.04 wt%的浓度添加入链锯润滑流体中以使起雾降低到理想的程度。

一般，当用4到约16个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃制成共聚物添加剂，看到的消雾效果非常好，特别有用的 $\alpha$ -单烯烃是己烯-1，辛烯-1，癸烯-1，十二碳烯-1和十四碳烯-1。这些单体在本发明方法中优选使用，因为用现有技术中已知的液态聚合技术很容易将它聚合。

两个单体组分体系的例子为丙烯-十二烯-1，丁烯-1-十二烯-1，丁烯-1-癸烯-1，己烯-1-十二烯-1，和辛烯-1-十

四碳烯-1, 等。三组分体系的例子包括丁烯-1-癸烯-1-十二烯-1, 丙烯-1己烯-1-十二烯-1, 等。优选的特殊单体体系是丙烯-1十二烯-1, 丁烯-1-十二烯-1, 丁烯-1-癸烯-1, 和己烯-1-十二烯-1。

单体的共聚方法不是本发明的组成部分。一般来说, 已知的几种聚合 $\alpha$ -单烯烃的方法中任意一种均可使用。特别合适的方法是齐格勒法。该法中使用的催化剂体系含有由元素周期表中IVB、VB、VIB或VII族金属的化合物与稀土金属或周期表中IA、IIA、IIIB族金属的有机化合物所组成的组合物。所述元素周期表取自《化学和物理手册》, 第37版, 第392-393页。特别合适的催化剂体系含有卤化钛和有机铝化合物。典型的聚合方法是, 低温、自然压力、氮气环境下, 单体混合物与催化剂在对它们二者均适合的情性烃溶液中接触。反应在密闭容器中进行。更具体的齐格勒方法在U. S. 3, 692, 676中有述。

本发明消雾添加剂共聚物中 $C_3$ 或 $C_4$ 烃类的总浓度在约90摩尔百分数到约10摩尔百分数之间较为理想。限制丙烯或丁烯-1在本发明共聚物中浓度上限的因素是溶解度。随着共聚物中丙烯或丁烯-1浓度增加, 结晶增多, 共聚物在烃中的溶解度降低。降低了的溶解度对润滑组合物具有反作用。共聚物的溶解度限值当然随着共聚体系的不同而不同。通常, 有用的共聚物中丙烯或丁烯-1的含量上限是约90摩尔百分数。 $C_3$ 或 $C_4$ 烃浓度超过约90摩尔百分数的共聚物组合物消雾性能相对较低。另一方面, 如果 $C_3$ 或 $C_4$ 烃在聚合物中的浓度低于约10摩尔百分数, 则用价格低廉的丙烯或丁烯-1制备共聚物组合物所能得到的经济益处就丧失了。在本发明优选的实施方

案中， $C_3$ 或 $C_4$ 烃在共聚物添加剂中总的浓度为约25到75摩尔百分数，而有5到20个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃的总浓度为约75到25百分数。本领域技术人员可以理解少量丙烯或丁烯-1均聚物可以混入共聚物组合物，而且上述的 $C_3$ 或 $C_4$ 烃的浓度是指共聚物组合物中 $C_3$ 或 $C_4$ 烃的总浓度，包括丙烯或丁烯-1的均聚物和丙烯或丁烯-1共聚物。以重量计，本发明范围内的共聚物中含约10到90 wt%丙烯或丁烯-1，优选均25到75 wt%丙烯或丁烯-1。当然，丙烯或丁烯-1的最适当的浓度还要看哪种或哪几种单体用做另外的 $\alpha$ -单烯烃组分。

如上文所说，本发明组合物中使用了高分子量的共聚物。分子量唯一在实际中的限制是它必须高到足以有效地消除烟雾，但不能高得出现操作上的困难。关于这一点，已经发现分子量非常高的共聚物很难溶解在润滑油组合物的基质油中。它们在低温下也难以过滤或倾倒。使用分子量非常高均聚合物还会导致润滑油组分相对不稳定。因此，本发明所用共聚物的粘度平均分子量一般限制在不大于约10,000,000。通常，理想的共聚物粘度平均分子量经常大于100,000，典型地，介于约100,000到约10,000,000之间。本发明使用的共聚物的平均分子量优选于约500,000到10,000,000范围，最优选的范围是约1,000,000到8,000,000。通常，消雾的效果随着共聚物添加剂的分子量增加而增加。

聚合物的分子量可以用光分散法，气相渗透压测定法(vapor phase osmometry)，凝胶渗透色谱法(GPC)或类似的几种方法中任何一种来测定。一些测定分子量的方法得到的是重量平均分子量，而另外一些得到数量平均分子量或粘度平均分子量。为统一起见，本说明书及所附权利要求所用的术语“平均分子量”是指粘度平均分子

量。典型地，粘度平均分子量可以用凝胶渗透色谱法(GPC)来测定，测定在135°C进行，用分子量范围很窄的聚苯乙烯标准尺寸小球、用邻二氯苯做溶剂，实质上，GPC利用聚合物分子的大小作为确定分子量的一种方法，这决定于流体的范围。该技术包括使聚合物溶液通过交联聚合物床。较小的分子会渗入交联聚合物床的微孔，这样，与大些的分子相比，它们在床中的流动受到延迟，而大分子则流过微孔仍在液相中。关于GPC的更多的情况，请见W. W. Yau等人的Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Wiley-Interscience (1979)，和Waters Associates Liquid Chromatography Solvent Manual, Waters Associates (Millipore Corp) (1983)。

为了产生理想消雾效果，需要向本发明链锯润滑油组合物添加共聚物添加剂的量(用重量百分数表示，就是说，每100份重量的整个润滑油组合物，包括共聚物在内的组成中，共聚物所占的重量份数)依据润滑油组合物的特性和组成的不同而不同。在某些组成中，润滑组合物中加入0.0001 wt% 或更少的共聚物就可以得到理想的效果。另一方面，某些润滑组合物中需要加入1.0 wt% 或更多的共聚物才能达到理想效果。但是，已经发现欲得到理想的效果，链锯润滑组合物中共聚物的添加量为约0.005到约0.5 wt%。在优选的实施方案中，润滑组合物中添加的共聚物的量为约0.005到约0.04 wt%。

由于共聚物在所述分子量时是固体，所以一般优选在使用前把它溶于适当的溶液或悬浮在合适的稀释剂中，因为以溶液或悬浮液的形式向润滑组合物中添加比较容易。合适的溶剂和稀释剂包括煤油、石脑油和其他石油馏分和惰性烃，如己烷、庚烷、辛烷或类似的材料。

将要添加消雾共聚物的、组成本发明润滑油组合物的润滑基质油可以是矿物油或合成的润滑粘度的烃油，典型地，100° F下其粘度为约70到约300 Saybolt Universal Seconds (SUS)。油料可以是石蜡基油料、环烷基油料，或混合基质油，但优选的基质油基本为非极性且基本为惰性的。在本说明书的所附权利要求书中的术语“基本非极性”是指基质油中含有不多于约0.5 wt% 氧、氮和/或硫；术语“基本惰性”是指所述材料在使用条件下对于化学或物理变化是惰性的，从而不致对本发明中的组合物，添加剂、化合物等的制备、存放、混合和/或功能以相反的方式产生严重干扰。例如，在不妨碍本文所述的发明的制造和使用的情况下，少量的基质油，或溶剂、稀释剂等可以进行最低限度的反应或分解。换句话说，这样的反应或分解，虽然在技术上是可察觉的，但并不足以妨碍本领域经过普通训练的实际工人制造并使用本发明达到其预期有目标。”基本非极性”和”基本惰性”用在此处很容易被本领域普通技术人员所理解和接受。

适于用来制造本发明组合物的基质油包括普通的用在单一用途润滑油组成中的基质油料。

适于作基质油的液体代表性例子有矿物和合成油，如中性溶剂，白(色)油，环烷基油料等，直链或支链的烷烃和6到18个碳原子的卤代烷烃，多至约6个碳原子的多卤代和全卤烷烃，5个或更多个碳原子的环烷烃，相应的烷基和/或卤素取代的环烷烃，芳烃，低烷基芳烃，卤代芳烃。

特别的例子包括干洗溶剂汽油，己烷、癸烷，异辛烷，十一烷，十四烷，环戊烷，环己烷，异丙基环己烷，1,4-二甲基环己烷，

环辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、叔丁基苯，卤代苯，特别是单一和多氯苯，如氯苯本身和3,4-二氯甲苯，1,2-二氟四氯乙烷，二氯氟甲烷，1,2-二溴四氟乙烷，三氯代氟甲烷，1-氯代戊烷，和1,3-二氯己烷。

也可用作基质油的材料为低分子量的液体聚合物，一般归入低聚物一类，包括二聚物、四聚物，五聚物等。这一大类材料的例子有液体丙烯四聚物，异丁烯二聚物及类似的。

矿物油是优选的。适宜的矿物润滑油因其天然来源不同差异很大，例如，石蜡基油料、环烷基油料、石蜡基-环烷基混合油料，和类似的；差异还来自于它们不同的形成，如，蒸馏范围，直馏或裂解，加氢精制，溶剂提取及类似的。

更特别地，可用于本发明组合物的天然润滑油基料可以是，液体石油油料，直馏矿物润滑油，从石蜡基油料，环烷基油料，沥青质的料或混合的基础原油经过溶剂处理、酸处理或蒸馏所得到的油料，或者如果需要的活，也可以用各种调合油品比如残渣，特别是提去了沥青组分的残渣也可以使用。从煤或页岩中提取的具适宜粘度的油也是有用的基质油。

合成苯油包括烃油，如，聚合的或共聚的烯烃[如，聚丁烯，聚丙烯，丙烯-异丁烯共聚物，聚(1-己烯)，聚(1-辛烯)，聚(1-癸烯)]；烷基苯，[如，十二烷基苯，十四烷基苯烷，二壬基苯，二(2-乙基己基)苯]；聚苯[如，二苯，三联苯，烷基化聚苯]；及它们的基本上非极性的衍生物，同型物和同系物。

依照本发明，未精制的、精制的、再精制的油品也可用作基质油，未精制油是那些直接从矿物或合成来源得到，而没有经过进一

步提纯处理的油。例如，干馏操作直接得到的页岩油，蒸馏直接得到的石油油品，在使用前不进行进一步的处理，就是未精制油。由油砂得到的 (Syncrude) 是未精制油的另一例子。精制油与未精制油类似，只是它们经过一步或多步的提纯处理，从而一种或多种性质得到了改进。许多这种提纯技术，如蒸馏、溶剂提取、加氢酸或碱提取，过滤和渗滤对本领域技术人员是已知的。再精制油用与得到精制油的方法相类似的方法制得，再精制适于对已投入使用的精制油进行。这些再精制油也可称为再生油或再加工油，且经常用除去废添加剂和破坏了的油制品的技术进行附加处理。

优选的基质油包括直链和支链 $C_6-C_{18}$ 烷烃，矿物油和精制石油。

本发明链锯的润滑油组合物可以只含有基质油和消雾共聚物添加剂，并通过简单地将基质油和消雾添加剂调和在一起制得。但是，经过仔细考虑，使基质油和消雾共聚物添加剂与其他的添加剂结合在一起，令其具有附加的特性，可以使本发明组合物更为理想，可以用于本发明链锯组合物的其他常用添加剂包括，例如，除锈剂，抗氧化剂，降凝剂，抗磨添加剂，防泡添加剂及类似的材料。

可加入本发明链锯润滑组合物的防锈剂包括，例如，碱性氮化合物，如二羧酸酰胺，脂肪酸酰胺；咪唑啉；磷酸衍生物，如二烷基-或二芳基二硫代磷酸盐。其他合适的防锈剂还有烷基酚，硫代烷基酚，链烯基琥珀酐，其他油溶性的单和双羧酸；由脂肪酸(如， $C_9-C_{22}$ )硼酸和羟胺类如，二乙醇胺的反应产物得到的混合物，其中含有硼酸处理过的脂肪酰胺和硼酸羟基胺酯；羧基烷基胺，如二乙醇胺的硼酸酯(参见U. S. 3, 642, 652)；芳基碘酰胺羧酸，它们的胺

盐，及其与二乙醇胺的硼酸酯的混合(参见U. S. 4, 297, 236); 及磺酸、多元酸(如，妥尔油脂肪酸)的二价金属盐或胺盐和烷醇酰胺(参见U. S. 4, 395, 286)。上文标出的专利与本文结合公开了防锈和抗锈剂。

抗氧化剂，或抗氧化剂可以减少矿物油在使用中变质的倾向，这种变质可表现为氧化产物，如被润滑的链锯链、杆或其它金属表面上出现的渣滓、胶状沉积。此类防锈剂包括，烷基苯酚硫酯的碱土金属盐，最好带有C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>的烷基侧链，如壬基酚基硫化钙/辛基苯基硫化钡；芳香胺，如，二辛基苯胺和苯基 $\alpha$ -萘基胺；二氧磷基硫化烃或硫化烃；及受阻酚，如，丁基化羟基甲苯。

降凝剂也被称作润滑油流动改进剂，可使流体可以流动或可以倾倒的温度降低。这种添加剂是公知的。用以使功能流体具有最佳低温流动性的典型添加剂是C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>二烷基富马酸酯与乙酸乙烯酯共聚物，聚异丁烯酸、烷基化聚苯乙烯，和蜡萘。

防磨添加剂，在一些用途中可以防止链锯的运动部分受到磨损。它包括，如，二硫代氟基甲酸金属盐类；二硫化钼；氯化烃类，有机磷酸盐，如，三磷酸甲苯酯，和二烷基和二芳基二硫代磷酸的锌盐。此类锌盐还有防氧化、防铜腐蚀的功能。

摩擦调整剂给润滑油组合物，如链锯油，提供适宜的摩擦特性。

适宜的摩擦调整剂的代表例子，见U. S. 3, 933, 659它谈到了脂肪酸酯和酰胺；U. S. 4, 176, 074，它阐述了聚异丁烯琥珀酸酐-氨基醇的钼络合物；U. S. 4, 105, 571，它叙述了二聚脂肪酸的甘油酯；U. S. 3, 779, 928，它叙述了烷基磷酸盐；U. S. 3, 778, 375，它公开了磷酸盐和油酸酰胺的反应产物；U. S. 3, 852, 205，它提到了S-羧基

亚烷基烷基琥珀酰亚胺，S-羧基亚烷基烷基琥珀酰胺酸及它们的混合物；U. S. 3, 879, 306, 它批露了N-(羟基亚烷基)链烯基琥珀酰胺酸或琥珀酰亚胺；U. S. 3, 932, 290, 它提到了二-(低烷基)亚磷酸盐和环氧化物；及U. S. 4, 028, 258它提到二氧磷基硫化的N-(羟基亚烷基)链烯基琥珀酰亚胺与烯炔氧化物的加合物。上述公开在本文引作参考文献。最优选的摩擦调整剂是烷基取代的琥珀酸或酸酐及硫代双醇的琥珀酸酯，或它的金属盐，例如U. S. 4, 344, 853中公开的。

可用聚硅氧烷类防泡沫添加剂控制泡沫，如，硅氧烷油和聚二甲基硅氧烷。

这些添加剂中的一些可以有几种效用，如分散一氧化防止剂。这些方法是公知的，本文无需要进一步详细描述。

将含有这些通用添加剂的组合物与基质油调和，剂量为足以提供它们正常的附带功能。上述类型添加剂在本发明链锯润滑油组合物中有效量总结如下：

添加剂类型	宽范围	wt %优选范围
共聚合物消雾剂	0.0001-1.0	0.005-0.04
防锈剂	0.03-3	0.05-0.5
抗一氧化剂	0.05-3	0.1-1.0
降凝剂	0.03-3	0.05-0.2
抗磨损添加剂	0.03-3	0.05-0.4
摩擦调整剂	0-3	0.05-0.2
防泡沫剂	0.001-0.05	0.005-0.01

链锯润滑油组合物的制备可以简单地将各种成分调和在一起。典型地，所有的少量成分都加入到基质油里；它们可以纯净形式，

或油和/或溶剂溶液的浓缩物形式添加，所用的油和/或溶剂要与基质油相溶。组分可以全部同时调和，或者，如果需要的话，也可以一个或多个先分别调和，得到的混合物再进一步与剩余的组分调和制成最终的组合物。

下文的例子是对所要求发明的具体的举例说明。但应当理解，发明并不限于例中给出的具体内容。除非特别指出，实施例及说明书余下部分中的所有份数及百分数均以重量计。

### 实施例1

制备一系列含聚合物/溶剂这两种成分的混合物(组成1-7)，方法是将庚烷载体溶剂与丁烯-1-十二烯-1消雾共聚物(10%的共聚物活性组分溶在煤油中)调和在一起。所用丁烯-1-十二烯-1共聚物是可从Baker Performance Chemicals, Houston, Texas获得的工业产品,商品名称为Flo (®) 1003管道促进剂(boosters)。该共聚物是白色透明粘稠液体，闪点125° F，沸点350° F，比重0.79。共聚物的粘度平均分子量接近4,400,000。组成1-7组合物概括于表1。

### 实施例2C

继续实施例1的操作方法，只是用工业聚异丁烯聚合物消雾剂代替丁烯-1-十二烯-1共聚物消雾剂。该聚异丁烯聚合物是Exxon化学公司，Houston, Texas提供的工业制品，商品名称Vistanex™ MM L-140。聚合物的粘度平均分子量为2,110,000，据信是美国制造的分子量最高的聚异丁烯工业产品。聚合物以纯净态加入到庚烷载体溶剂中，制得组成8C到13C，这几个组成也概括在表1中。

### 实施例3C

对比例组成14C中只有庚烷不含消雾添加剂。

下面的表1概括了组成1-7和8C-14C组合物:

表1

组成序号	消雾剂	添加剂wt%	溶剂wt%
1	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.005	99.995 <sup>1</sup>
2	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.01	99.99 <sup>1</sup>
3	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.03	99.97 <sup>1</sup>
4	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.05	99.95 <sup>1</sup>
5	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.1	99.9 <sup>1</sup>
6	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.2	99.8 <sup>1</sup>
7	丁烯-1-十二烯-1共聚物	0.5	99.5 <sup>1</sup>
8C	聚异丁烯	0.015	99.985
9C	聚异丁烯	0.023	99.977
10C	聚异丁烯	0.046	99.954
11C	聚异丁烯	0.138	99.862
12C	聚异丁烯	0.23	99.77
13C	聚异丁烯	0.46	99.54
14C	无	0	100

1 包括庚烷载体溶剂和煤油(消雾添加剂稀释剂)

用几种技术可以测定加入高分子量聚合物流体得到的抗雾性。一种简单的定性测定抗雾性能的技术雾化喷雾技术(the Atomizer Spray Fechnique)。这一操作使用一种带有可压出瓶内容物的泵的喷雾瓶, 用于此法的一种合适的喷雾瓶是由Consolidatded塑料公司, Twinsburg, Ohio提供的Airspray™喷雾瓶。这种喷雾瓶典型

地配有一组可更换的出口端盖或喷嘴，可以控制从瓶中压出的雾的形式。例如，Airspray™喷雾瓶装有三种喷嘴，设计成可将不粘稠的物料(如，水)以浓雾型、细雾型，或喷射蒸汽型的形式从瓶中压出。

为了说明本发明共聚物消雾添加剂的效果，试样14C(庚烷对照样)所装入的喷雾瓶所装配的喷嘴设计成可将瓶内容物以浓雾型喷出。然后压动瓶子把庚烷试样压至记录下的程度，使庚烷试样足以以浓雾型从瓶内喷出。

用试样1—7和8C—13C重复上述操作(喷雾瓶每次用过之后需经清洗)。对每个被测试样用与对照试样(试样14)所用相同的喷嘴，将喷雾形式与对照样的喷雾形式比较。观察到，组成1, 2, 8C-11C, 和14C试样以浓雾型从瓶内喷出，而组成3—5, 12C和13C试样以喷射蒸汽型放出，只有组成6试样非常轻微和间断地流出，而组成7根本不从瓶中流出来。

Atomizer Spray Technique 检测的结果记入表2。

表2

Atomizer Sprqy Technique			
组成	消雾添加剂	wt%	喷雾类型
1	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.005	雾
2	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.01	雾
3	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.03	喷射蒸汽
4	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.05	喷射蒸汽
5	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.1	喷射蒸汽
6	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.2	轻微间断流
7	丁烯—1—十二烯—1共聚物	0.5	不流
8C	聚异丁烯	0.015	雾

9C	聚异丁烯	0.023	雾
10C	聚异丁烯	0.046	雾
11C	聚异丁烯	0.138	雾
12C	聚异丁烯	0.23	喷射蒸汽
13C	聚异丁烯	0.46	喷射蒸汽
14C	无	0	雾

表2表明丁烯-1-十二烯-1共聚物可以有效地消除油雾，用浓度至少低到0.03 wt%的该共聚物即可将喷雾瓶中喷出的流体由雾转变成喷射蒸汽。相比之下，工业上用的聚异丁烯添加剂直到其在庚烷载体溶剂中的浓度达到0.23 wt%时才能有效地消雾。所以，根据喷雾测试的结果，用丁烯-1-十二烯-1共聚物作消雾添加剂比用聚异丁烯添加剂有效七倍多。

另一个评价和预测聚合消雾添加剂特性的方法是测定各种添加剂溶液的拉伸粘度。但是，不象剪切粘度，拉伸粘度难于测定，因为在恒定的速度下无法将流体抓住并拉长。测量聚合物溶液拉伸粘度的一种方法在Exxon研究和工程公司《分析方法详述》(AM-S) (Analytical Method Specification) 89-006 (1990, 12月)中有所揭示。这种方法测定一稀释聚合物溶液的所谓"无管虹吸"的断裂高度(h)，及聚合物的"比粘度"(h/c)，其中h为以厘米为单位测得的高，c是聚合物在NORPAR 15溶液(C<sub>15</sub>液体石蜡)中的浓度，以质量百分数计。以厘米计的高度(h)定义为一细股聚合物溶液可被从装有聚合物溶液的容器中拉长(不断)的长度。测定方法是，用一3.8 cm长×20标准注射器(平头)针头(0.023in. I. D.) (与真空泵相连)接触溶液的表面，在聚合物溶液(约25°C温度)上保持部分真空(约-40

kPa), 而后, 相对聚合物溶液表面以5mm/sec (+/-1mm/sec.) 的速度移动针头, (如固定针尖不动, 降低容器, 或在容器内聚合物溶液液面上方举高针头) 来虹吸聚合物溶液。当虹吸液断开时, 测定针尖离开容器内溶液表面的距离, 这一距离, 以厘米计, 就是h。故h值越高, 就是说, 在断开点无管虹吸液柱越长, 流体的拉伸性越高。

溶液中聚合物的比粘度 (h/c) 暗示了聚合物的抗雾特性, 就是说, 比粘度越大, 溶有聚合物的流体的抗雾性预计就越好。所用真空应当足以保持流体流过针头的速度恒定, 一般约-40kPa的真空就可以了。更具体的情况, 请见k. k. k. Chao和M. C. Williams, (J. Rheology) 《J. 流变学》27(5) 451-474 (1983)。

#### 实施例4

将丁烯-1-十二烯-1共聚物(10 wt% a. i. 煤油) 和高分子量聚异丁烯(在石蜡油中5 wt% a. i.) 分别以不同的浓度溶于NORPAR (R) 15载体油中, 制得一组试样(15-18, 19C和20C) 如前文所述, 依照Exxon研究和工程公司的《分析方法详述》(AM-S) 89-006(1990, 12月) 测定每一试样的比粘度。每一试样的组成及比粘度总结在表3中。

表3

试样	被测油中所溶的聚合物		h. cm	h/c cm/m. %
15	丁烯-1-十二烯-1共聚物 <sup>4</sup>	wt%/0.025 ppm/250	0	成球 <sup>4</sup>
16	丁烯-1-十二烯-1共聚物 <sup>4</sup>	0.00625 62.5	0	成球 <sup>4</sup>
17	丁烯-1-十二烯-1共聚物 <sup>4</sup>	0.00156 15.6	5.34	3420
18	丁烯-1-十二烯-1共聚物 <sup>4</sup>	0.000391 3.9	1.22	3120
19C	聚异丁烯 <sup>3</sup>	1.0 10000	5.9	5.9
20C	聚异丁烯 <sup>3</sup>	0.5 5000	2.5	5.0

- 1 载体油=C<sub>15</sub>石蜡油 (NORPAR ® 15)。
- 2 实施例1中的Flo<sup>R</sup> 1003 管道促进剂。
- 3 实施例2C中的聚异丁烯 (Vistanex™ MM L-140)。
- 4 在针头处成半固体，不进入针头的聚合物溶液。

表3表明，即使在非常低的浓度下，丁烯-1-十二烯-1共聚物对矿物油载体是一种有效的增粘剂。用少至15.6ppm丁烯-1-十二烯-1共聚物与用10000ppm高分子量聚异丁烯作增粘树脂，聚合物溶液断裂高度是差不多的。

### 实施例5

将不同量的实施例1中的丁烯-1-十二烯-1共聚物消雾剂与润滑油基料、抗氧化添加剂和抗锈剂调和，制得一组链锯润滑油组成试样(试样21-26)。制备几个对比试样，试样27C中不加消雾树脂，试样28C和29C用实施例2C中的聚异丁烯聚合物(石蜡油中a. i. 5 wt%)代替丁烯-1-十二烯-1共聚物添加剂(煤油中10 wt% a. i.)。试样30C和31C中用工业聚合增粘溶液代替丁烯-1-十二烯-1共聚物添加剂，据信该增粘溶液为乙烯-丙烯共聚物(在矿物油基料中，5 wt% a. i.)，粘度平均分子量为约250,000。对比样32C只含润滑油基料，不含消雾添加剂、抗氧化添加剂和抗锈剂。

测定每一试样室温下的粘度。依据Exxon研究和工程公司的《分析方法详述》(AM-S) 89-006 (1990, 12月)测定每一试样，并测定每一被测试样的断裂高度(h)。

试样21-26和27C-32C组成和测试结果总结在表4、5和6中：

表4

组分, wt%	试样序号
---------	------

	21	22	23	24	25	26
丁烯-1-十二烯-1 <sup>1</sup>	0.025	0.05	0.10	0.10	0.15	0.30
聚异丁烯	.....	.....	.....	.....	.....	.....
乙烯-丙烯	.....	.....	.....	.....	.....	.....
抗氧化剂 <sup>2</sup>	0.4	0.4	0.4	.....	0.4	0.4
防锈剂 <sup>3</sup>	0.04	0.04	0.04	.....	0.04	0.04
基料 <sup>4</sup>	99.535	99.51	99.46	99.90	99.41	99.26

1 包括煤油溶剂

2 丁基化羟基甲苯

3 烯基琥珀酸的酯 (Exxon化学公司, Bayway, New Jersey的制品 PARABAR<sup>®</sup> 302 - a)

4 Exxon 105 Pale Paraffin 基料 (40°C 下, 105赛波特通用粘度计流出秒)

表5

组成, wt%	试样序号					
	27C	28C	29C	30C	31C	32C
丁烯-1-十二烯-1	.....	.....	.....	.....	.....	.....
聚异丁烯	.....	0.5	1.0	.....	.....	.....
乙烯-丙烯	.....	.....	.....	0.5	1.0	.....
抗氧化剂 <sup>1</sup>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	.....
防锈剂 <sup>2</sup>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	.....
基料 <sup>3</sup>	99.56	99.06	98.56	99.06	98.56	100.00

1 丁基化的羟基甲苯

2 烯基琥珀酸的半酯 (PARABAR<sup>®</sup> 302)

3 Exxon 105 Pale Paraffin 基料(40°C下, 105赛波特通用  
粘度计流出秒)

表6

试样序号	粘度cSt	h. cm
21	.....	0.78
22	.....	1.28
23	.....	2.24
24	.....	5.58
25	43.40	2.96
26	47.30	9.60
27C	42.00	0
28C	46.50	1.80
29C	46.50	3.44
30C	42.90	0.92
31C	44.40	1.42
32C	41.00	0

表4-6的数据表明, 含有少至0.025 wt% 丁烯-1-十二烯-1  
共聚物消雾添加剂的链锯润滑油试样可以用测定聚合物溶液比粘度  
的测定方法中的可测断裂高度来表征。数据还表明, 用丁烯-1-  
十二烯-1共聚物作消雾剂测得的断裂高度, 与用5倍的聚异丁烯或  
乙烯-丙烯共聚物代替丁烯-1-十二烯-1共聚物所测得的断裂高  
度是相当的, 数据还表明, 不含消雾添加剂的试样不产生可测定的  
断裂高度。

虽然本发明是结合其优选实施方案进行说明的, 应当理解的是,

对本领域技术人员来说阅读了本说明书后知道它的各种改进是显然的。故，应当理解，本发明覆盖这些落入所附权利要求范围内的改进。