

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10M 145/14 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880015065.6

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679902A

[22] 申请日 2008.6.6

[21] 申请号 200880015065.6

[30] 优先权

[32] 2007.6.8 [33] JP [31] 152519/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/060461 2008.6.6

[87] 国际公布 WO2008/152984 日 2008.12.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.6

[71] 申请人 东邦化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 羽贺尚树 平出明幸

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田 欣

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

润滑油用倾点下降剂

[57] 摘要

本发明要提供一种对溶剂精炼基础油和高粘度指数基础油两者均具有降低倾点的效果的润滑油用倾点下降剂。本发明提供了一种润滑油用倾点下降剂，由(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的混合物形成，所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)由具有平均碳原子数(C_A)在 12.5 ~ 13.8 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成，所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)由具有平均碳原子数(C_B)在 13.9 ~ 15.5 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成。

1. 一种润滑油用倾点下降剂, 由(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的混合物形成, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)由具有平均碳原子数(C_A)在 12.5~13.8 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)由具有平均碳原子数(C_B)在 13.9~15.5 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成。

2. 根据权利要求 1 所述的润滑油用倾点下降剂, 在将构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)的(甲基)丙烯酸烷基酯设为 100 质量%时, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)是由 30~80 质量%的(甲基)丙烯酸烷基酯具有碳原子数在 13 以下的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成的聚合物, 在将构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的(甲基)丙烯酸烷基酯设为 100 质量%时, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)是由 5~60 质量%的(甲基)丙烯酸烷基酯具有碳原子数在 13 以下的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成的聚合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的润滑油用倾点下降剂, 所述 C_A 和 C_B 满足下述式(1)的关系,

$$0.5 \leq C_B - C_A \leq 2.5 \quad (1).$$

4. 根据权利要求 1~3 的任一项所述的润滑油用倾点下降剂, 所述聚合物(A)和聚合物(B)的质量比(A)/(B)为 1/99~99/1。

5. 一种润滑油, 含有 0.01~5.0 质量%的权利要求 1~4 的任一项所述的润滑油用倾点下降剂。

润滑油用倾点下降剂

技术领域

本发明涉及降低润滑油的倾点的技术，其特征在于，使用了特定组合的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物。

背景技术

已知通常情况下润滑油随着温度降低而粘度增加，进而在温度低于润滑油中含有的蜡的晶化温度时，发生凝胶化，然后完全固化，失去流动性。

润滑油低温下的固化可以认为是由于，烷烃润滑油中含有的蜡在润滑油冷却时结晶化，进而经冷却，蜡形成网状结构的缘故。为了改进润滑油的流动性，一般采取下述方法，即通过在一定低的温度下进行脱蜡工序，来一定程度除去作为固化原因的蜡成分，再添加倾点下降剂的方法。现认为倾点下降剂的作用并不是使蜡溶于润滑油中，而是阻碍蜡形成网状结构。一般向润滑油中添加倾点下降剂可降低倾点。作为使用高分子添加剂来降低润滑油的倾点的方法，在专利文献1中记载了在润滑油用倾点下降剂和粘度指数提高剂中使用平均烷基碳原子数被限定的聚(甲基)丙烯酸烷基酯。

另一方面，随着近年来节约燃料费用的社会需求，强烈希望润滑油的低温粘度低。作为解决该方法之一，逐渐使用高粘度指数基础油，或将高粘度指数基础油与通常的溶剂精炼基础油、合成润滑油并用。但由于高粘度指数基础油和溶剂精炼基础油的分子结构不同，所以已知在溶剂精炼基础油中使用时确认有效的倾点下降剂并不一定对高粘度指数基础油有效。虽然作为专门用于使用高粘度指数基础油的润滑油的倾点下降剂专利文献2、3中已提出了特定的聚(甲基)丙烯酸烷基酯的组合，但不能使溶

剂精炼基础油得到满意的效果,所以并不一定对溶剂精炼基础油和高粘度指数基础油以任意比例混合而成的润滑油有效。基于这样的现状,要求对溶剂精炼基础油和高粘度指数基础油两者均可发挥效果的润滑油用倾点下降剂,但尚未能得到具有充分满意性能的倾点下降剂。

专利文献 1: 美国专利 2,655,479

专利文献 2: 特开昭 54-70305 号公报

专利文献 3: 特开平 10-310758 号公报

发明内容

本发明要解决的课题是提供现有技术中没有的、对溶剂精炼基础油和高粘度指数基础油两者均具有降低倾点的效果的润滑油用倾点下降剂。

本发明人进行了反复深入的研究,结果发现下述事实,即,具有特定的烷基平均碳原子数的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物的混合物对于近年来应社会的需求而使用的高粘度指数基础油和通常的溶剂精炼基础油两者,以低添加量就可发挥降低倾点的效果,从而完成本发明。

即,本发明涉及一种润滑油用倾点下降剂,由(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的混合物形成,所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)由具有平均碳原子数(C_A)在 12.5~13.8 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成,所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)由具有平均碳原子数(C_B)在 13.9~15.5 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成。

在将构成上述润滑油用倾点下降剂中含有的所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)的(甲基)丙烯酸烷基酯设为 100 质量%时,所述聚合物(A)是由 30~80 质量%的(甲基)丙烯酸烷基酯具有碳原子数在 13 以下的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成的聚合物,在将构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的(甲基)丙烯酸烷基酯设为 100 质量%时,所述聚合物(B)是由 5~60 质量%的(甲基)丙烯酸烷基酯具有碳原子数在 13 以下的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成的聚合物。

另外, 所述 C_A 和 C_B 满足下述式(1)的关系:

$$0.5 \leq C_B - C_A \leq 2.5 \quad (1).$$

另外, 所述聚合物(A)和聚合物(B)的质量比(A)/(B)为 1/99~99/1。

另外, 本发明涉及一种润滑油, 含有 0.01~5.0 质量%的所述润滑油用倾点下降剂。

具体实施方式

本发明中的(甲基)丙烯酸烷基酯, 是具有碳原子数为 5~22 的直链和/或支链的烷基的(甲基)丙烯酸酯, 可以列举出例如(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(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、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(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。本发明的聚合物是由其中的 1 种或 2 种以上聚合得到的。

这些(甲基)丙烯酸烷基酯容易通过(甲基)丙烯酸与天然或合成的醇进行酯化反应、或(甲基)丙烯酸甲酯等烷基碳原子数少的(甲基)丙烯酸酯与天然或合成的醇进行酯交换反应来制造。如果使用天然醇, 则烷基为直链的烷基, 并且碳原子数仅为偶数。如果使用合成醇, 则烷基为直链和支化的混合烷基, 进而碳原子数为奇数和偶数的混合。

本发明的润滑油用倾点下降剂, 其特征在于, 由(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的混合物形成, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)由具有平均碳原子数(C_A)在 12.5~13.8 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)由具有平均碳原子数(C_B)在 13.9~15.5 的范围的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯构成。也就是说, 如果缺少了上述聚合物(A)和(B)的任一者, 均得不到可以充分满足溶剂精制基础油和高粘度指数基础油两者的倾点下降剂。另外, 在分别单独使用聚合物(A)和(B)时, 并不能对溶剂精制基础油和高粘度指

数基础油中的任一者具有效果,重要的是通过将两聚合物组合使用,才对溶剂精制基础油和高粘度指数基础油均发挥降低倾点的作用。由此推测存在下述机理:(A)、(B)两聚合物协同对润滑油中的蜡发挥作用,阻碍了蜡形成网状结构。

本发明中的平均碳原子数是指将构成聚合物的各单体单元的烷基的碳原子数乘以重量分率、所得值的总和。

上述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)的平均碳原子数(C_A)更优选在13.0~13.8的范围。

另外,上述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的平均碳原子数(C_B)更优选在13.9~15.0的范围。

在将构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)的(甲基)丙烯酸烷基酯设为100质量%时,优选构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(A)的(甲基)丙烯酸烷基酯的30~80质量%、更优选为40~70质量%是碳原子数在13以下的范围的烷基-(甲基)丙烯酸酯。

另外,在将构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的(甲基)丙烯酸烷基酯设为100质量%时,优选构成所述(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的(甲基)丙烯酸烷基酯的5~60质量%、更优选为30~50质量%是碳原子数在13以下的范围的烷基-(甲基)丙烯酸酯。

这样本发明的润滑油用倾点下降剂,混合使用通过以特定比例使用具有特定碳原子数的烷基的(甲基)丙烯酸酯而构成的聚合物(A)和聚合物(B)这一点与前述的专利文献1~3所述的发明内容不同。

另外,本发明的润滑油用倾点下降剂所含的上述聚合物(A)和聚合物(B),除了含有上述(甲基)丙烯酸烷基酯以外,还可以含有其他可聚合的化合物而构成。

进而,为了得到对溶剂精制基础油和高粘度指数基础油两者均优异的效果,优选 C_A 和 C_B 满足下述式(1)的关系,更优选满足(2)的关系。

$$0.5 \leq C_B - C_A \leq 2.5 \quad (1)$$

$$1.0 \leq C_B - C_A \leq 2.0 \quad (2)$$

上述聚合物(A)和聚合物(B)的质量比优选(A)/(B)=1/99~99/1, 更优选10/90~90/10, 进而优选20/80~80/20。

聚合物(A)和(B)的重均分子量(Mw)分别优选在5万~30万的范围内。如果重均分子量过低, 则降低倾点的性能可能不充分, 如果重均分子量过高, 则不仅对润滑油的溶解性变差, 而且有时粘度变高, 操作上出现问题。另外, 本分子量是使用聚苯乙烯制作检量线, 利用GPC(凝胶渗透色谱)测得的值。

本发明的润滑油用倾点下降剂是具有特定的平均碳原子数的烷基-(甲基)丙烯酸酯的共聚物的混合物, 但该共聚物根据需要还可以与其他单体例如N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、N,N-二烷基氨基烷基-甲基丙烯酰胺等共聚。

本发明的聚合物可以使用通常的方法容易得到, 对制造方法没有限定。例如可以使用稀释剂、经选择的种类和量的(甲基)丙烯酸烷基酯、聚合引发剂、和链转移剂, 通过自由基聚合得到。另外, 可以将稀释剂、经选择的种类和量的(甲基)丙烯酸烷基酯热聚合而得到。

稀释剂的使用是任选的, 但通过使用稀释剂, 容易控制聚合物的分子量。另外, 由于聚合物具有粘性, 所以常常可以解决操作上的问题。使用的稀释剂只要是惰性烃即可, 但必须是对聚合物和润滑油具有相容性的稀释剂。稀释剂的使用量优选相对于要聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯为30质量%~400质量%的范围。

作为合适的聚合引发剂, 可以列举出能够借助热而分解生成自由基的引发剂, 可以列举出例如, 过氧化苯甲酰、过氧化辛酸叔丁酯、枯基过氧化氢等过氧化物化合物和偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(甲基丁腈)等偶氮化合物。聚合引发剂的使用量相对于要聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯优选为0.2~1质量%的范围。

作为合适的链转移剂, 可以列举出在各领域中惯用的, 例如 α -苯乙烯二聚物、十二烷基硫醇、乙硫醇等。链转移剂的使用是任选的, 但通过使用链转移剂容易控制聚合物的分子量。

倾点下降剂的添加量相对于润滑油优选为 0.01~5.0 质量%，更优选为 0.05~1.0 质量%。

本发明的润滑油，除了溶剂精炼基础油、高粘度指数基础油以外，还包括在高粘度指数基础油和溶剂精炼基础油的混合物、上述基础油和合成润滑油的混合物等中使用情况。合成润滑油是指酯系的润滑油(三羟甲基丙烷、1,6-己二醇等醇类和脂肪酸的酯类、己二酸和脂肪酸的酯等)、聚烯烃系润滑油(例如癸烯低聚物等 PAO 系润滑油等)。

高粘度指数基础油一般是指粘度指数为 120 以上的基础油，与通常的通过溶剂精炼等制造的溶剂精炼基础油区别很大。该高粘度指数基础油含有使用正构烷烃进行氢化分解而异构化成异构烷烃的成分。作为此时的氢化分解催化剂可以使用通常的贵金属催化剂。这种含有异构化烷烃的基础油与通常的溶剂精炼基础油组成区别很大，所以粘度指数增大。

在润滑油中除了本发明的倾点下降剂以外，还可以含有其他的添加剂例如具有本发明规定范围之外的平均碳原子数的烷基-(甲基)丙烯酸酯低聚物之类的倾点下降剂、二硫代磷酸酯之类的抗氧化剂、高碱性金属磺酸盐之类清洁分散剂、腐蚀抑制剂、硅聚合物之类的消泡剂、和(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、烯烃共聚物、氢化苯乙烯/丁二烯共聚物之类粘度指数提高剂。

作为倾点下降剂的性能试验方法，对石油产品记载在倾点的试验方法 JIS K2269 中，该方法被广泛应用。

实施例

下面列举实施例和比较例来更具体地说明本发明，但本发明并不以这些实施例为限。另外，文中只要没有特别说明，%就表示质量%。

(合成例 1)

将碳原子数 12~15(C12=21%，C13=29%，C14=25%，C15=25%；平均碳原子数为 13.5)的烷基-甲基丙烯酸酯 140g、矿物油 60g、链转移剂十二烷基硫醇 0.5g 加入到具有搅拌装置、氮气通入管、温度计和冷凝器的烧瓶中，用氮气置换反应槽内的空气，然后升温至 70℃，添加聚合引发剂偶

氮二异丁腈 0.3g, 80℃下熟化 5 小时, 得到重均分子量约为 8 万的聚甲基丙烯酸烷基酯。将通过该操作得到的化合物作为聚合物(A1)。

(合成例 2)

除了使用碳原子数 12~18(C10=15%, C12=30%, C14=30%, C16=25%; 平均碳原子数为 13.3)的烷基-甲基丙烯酸酯 140g 以外, 用与合成例 1 同样的方法进行聚合, 得到重均分子量约为 8 万的聚合物(A2)。

(合成例 3)

除了使用碳原子数 8~18(C8=5%, C10=30%, C12=40%, C14=10%, C16=5%, C18=10; 平均碳原子数为 12.2)的烷基-甲基丙烯酸酯 140g 以外, 用与合成例 1 同样的方法进行聚合, 得到重均分子量约为 8 万的聚合物(A3)。

(合成例 4)

除了使用碳原子数 12~18(C12=14%, C13=20%, C14=18%, C15=18%, C16=10%, C18=20%; 平均碳原子数为 14.7)的烷基-甲基丙烯酸酯 140g 以外, 用与合成例 1 同样的方法进行聚合, 得到重均分子量约为 8 万的聚合物(B1)。

(合成例 4)

除了使用碳原子数 12~18(C12=6%, C13=9%, C14=8%, C15=8%, C16=23%, C18=46%; 平均碳原子数为 16.2)的烷基-甲基丙烯酸酯 140g 以外, 用与合成例 1 同样的方法进行聚合, 得到重均分子量约为 8 万的聚合物(B2)。

表 1 示出了组合物 1~11 中的聚合物 A1~B2 的混合比例关系。

表 1

		合成例中聚合得到的聚合物的混合比率 (重量%)					平均碳 原子数 之差
		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2	
	平均碳原子数	13.5	13.3	12.2	14.7	16.2	
实施例1	组合物1	30	—	—	70	—	1.2
实施例2	组合物2	50	—	—	50	—	1.2
实施例3	组合物3	70	—	—	30	—	1.2
实施例4	组合物4	—	30	—	70	—	1.4
实施例5	组合物5	—	50	—	50	—	1.4
实施例6	组合物6	—	70	—	30	—	1.4
比较例1	组合物7	100	—	—	—	—	—
比较例2	组合物8	—	—	—	100	—	—
比较例3	组合物9	50	—	—	—	50	2.7
比较例4	组合物10	—	50	—	—	50	2.9
比较例5	组合物11	—	—	50	—	50	4.0

将由表 1 所示的组合物 1~11 形成的倾点下降剂各 0.5 质量%分别添加到溶剂精炼基础油(1)(运动粘度 23mm²/s, 40℃, 粘度指数 101)、溶剂精炼基础油(2)(运动粘度 31mm²/s, 40℃, 粘度指数 106)、高粘度指数基础油(3)(运动粘度 20mm²/s, 40℃, 粘度指数 122)和高粘度指数基础油(4)(运动粘度 37mm²/s, 40℃, 粘度指数 131)中进行倾点测定试验, 得到表 2、3 所示的结果。

表 2

		倾点测定结果(℃)	
		使用的基础油	
		(1)	(2)
未使用组合物时		-12.5	-12.5
	使用的组合物	组合物添加量 0.5 重量 %	
实施例 1	组合物 1	-40.0	-40.0
实施例 2	组合物 2	-42.5	-40.0
实施例 3	组合物 3	-42.5	-42.5
实施例 4	组合物 4	-40.0	-40.0
实施例 5	组合物 5	-40.0	-40.0
实施例 6	组合物 6	-42.5	-42.5
比较例 1	组合物 7	-17.5	-12.5
比较例 2	组合物 8	-35.0	-35.0
比较例 3	组合物 9	-30.0	-30.0
比较例 4	组合物 10	-32.5	-25.0
比较例 5	组合物 11	-30.0	-20.0

表 3

		倾点测定结果(℃)	
		使用的基础油	
		(3)	(4)
未使用组合物时		-15.0	-12.5
	使用的组合物	组合物添加量 0.5 重量 %	
实施例 1	组合物 1	-45.0	-2.5
实施例 2	组合物 2	-47.5	-42.5
实施例 3	组合物 3	-47.5	-40.0
实施例 4	组合物 4	-45.0	-40.0
实施例 5	组合物 5	-45.0	-42.5
实施例 6	组合物 6	-45.0	-40.0
比较例 1	组合物 7	-32.5	-15.0
比较例 2	组合物 8	-35.0	-32.5
比较例 3	组合物 9	-35.0	-35.0
比较例 4	组合物 10	-37.5	-30.0
比较例 5	组合物 11	-37.5	-32.5

根据以上结果可知，本发明的添加剂，即使是低添加量，对使用溶剂精炼基础油或高粘度指数基础油的润滑油也具有倾点大幅降低的效果。