



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116615519 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 18

(21) 申请号 202080107750.2

(22) 申请日 2020.12.09

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/063872 2020.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/125081 EN 2022.06.16

(71) 申请人 四聚体技术有限公司
地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 扎卡里·J·亨特
本杰明·F·伯格曼
莫妮卡·穆伊基奇
杰弗里·R·迪玛伊奥

(74) 专利代理机构 北京京万通知识产权代理有限公司 11440
专利代理师 许天易 王跃交

(51) Int.Cl.
C10M 107/34 (2006.01)

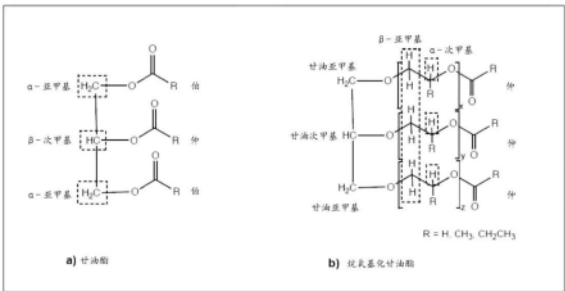
权利要求书2页 说明书17页 附图7页

(54) 发明名称

通过甘油烷氧化具有定制水解稳定性和增强热稳定性的可生物降解润滑剂

(57) 摘要

本发明描述了通过插入烷氧基来稳定甘油基酯的 β -氢的方法,以显著提高酯的热稳定性、氧化稳定性和水解稳定性,并允许控制润滑剂中酯键的摩尔密度,以最大限度地提高水解稳定性,同时保持生物降解性并进一步提高性能。



1. 一种合成酯润滑剂基础油,包括:
平均烷氧基化程度 ≥ 3 的烷氧基化甘油的酯;
至少一种具有 ≥ 8 个碳原子的脂肪酸;
其中,与具有相同脂肪酸组成的甘油酯相比,所述合成酯润滑剂基础油表现出:
增强的氧化稳定性、热稳定性或水解稳定性;
降低的熔化焓;和
降低的过冷度。
2. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,与具有相同脂肪酸组成的甘油酯相比,通过RPVOT寿命测定,所述合成酯润滑剂基础油的热氧化稳定性增加大于25%。
3. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,相对于具有相同脂肪酸组成的甘油酯,通过总酸值降低测量,所述基础油的水解稳定性提高大于50%。
4. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,相对于具有相同脂肪酸组成的甘油酯,熔化焓降低超过50%。
5. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,熔化焓已降低使得所述合成酯润滑剂基础油不表现出可检测的浊点并保持透明。
6. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,相对于具有相同脂肪酸组成的甘油酯,过冷度降低大于30%。
7. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,所述烷氧基化物衍生自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合。
8. 根据权利要求7所述的合成酯润滑剂基础油,其中,所述烷氧基化甘油为具有3-20个丙氧基的丙氧基化甘油。
9. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,至少一种脂肪酸为二羧酸。
10. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,至少一种脂肪酸为直链饱和或不饱和酸。
11. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,至少一种脂肪酸衍生自全馏分或部分全馏分脂肪酸。
12. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,至少一种脂肪酸为官能化酸。
13. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,至少一种脂肪酸是支链的。
14. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,在OECD 301B测试的10天窗口内,所述润滑剂基础油是不低于50%的可生物降解的。
15. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,其中,所述润滑剂基础油为至少40%的生物基碳。
16. 一种合成润滑剂,其包含权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,包括选自抗氧化剂、抗磨剂、抗腐蚀剂、抗油泥剂、消泡剂、破乳剂、粘度指数改进剂、清净剂/分散剂、降凝剂、碱度改进剂、摩擦改进剂、密封溶胀剂、金属钝化剂/络合剂和/或极压剂中的至少一种添加剂。
17. 根据权利要求16所述的合成酯润滑剂基础油,其中,通过RPOVT寿命测定的热氧化稳定性大于600分钟。
18. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油,还包括水解稳定的、可生物降解的润

滑剂。

19. 根据权利要求18所述的合成酯润滑剂基础油, 其中, 通过使用烷氧化调整酯键稳定性和酯密度, 所述烷氧化甘油酯具有水解稳定性和生物降解性, 其中, 所述烷氧化甘油酯的降解产物是无毒的。

20. 根据权利要求18所述的合成酯润滑剂基础油, 其中, 所述润滑剂粘度为 $32-150\text{mm}^2/\text{S}$ 。

21. 一种使用烷氧化来稳定甘油酯的 β -氢和稀释酯基础油中酯键的摩尔密度的方法, 其中, 甘油的羟基被环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合烷氧化, 以形成具有热稳定性、氧化稳定性和水解稳定性的烷氧化甘油酯。

22. 根据权利要求1所述的合成酯润滑剂基础油, 还包括具有平均烷氧化程度 ≥ 5 的烷氧化甘油的酯。

通过甘油烷氧基化具有定制水解稳定性和增强热稳定性的可生物降解润滑剂

技术领域

[0001] 本发明公开的主题大体涉及通过插入烷氧基稳定与甘油衍生物的酯键相邻的 β 氢的方法,以显著提高酯键的水解和热稳定性,并且它允许控制润滑剂中酯键的摩尔密度,以最大限度地提高水解稳定性,同时保持生物降解性和进一步提高性能。

背景技术

[0002] 现有技术[Rudnick, L.R. (ed.). (2020). *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants* (pp. 60, 131, 419). CRC Press]认为天然酯(甘油三酯油)是用于工业润滑剂的劣质基础油,尽管它们具有出色的润滑性、高粘度指数、高闪点和燃点,同时表现出高水平的生物含量和可生物降解性。在专利申请W003/062355A1中,公开内容指出,与甘油相比,三羟甲基丙烷、季戊四醇和新戊二醇是优选的,因为它们具有改进的热稳定性,因为相对于OH基团在 β 位不存在氢原子,氢原子的存在将涉及在高温下脱水的风险。”(补加重点标识)

[0003] 已经公开了各种润滑剂。例如,美国专利第3,337,595号公开了制备丙氧基化甘油的脂肪酸酯用作消泡助剂。本领域优选的实施例是丙氧基化甘油的二酯和所述二酯与脂肪酸甲酯和聚乙二醇酯的共混物。

[0004] 美国专利第3,530,070号公开了丙氧基化多元醇作为合成润滑剂的用途。组成领域(compositional space)包括丙氧基化至每摩尔多元醇平均72个PO单元并酯化的多种多元醇(三羟甲基丙烷、新戊二醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇和甘油)以及各种脂肪酸($\leq C12$)。该专利领域包括生物含量低($<40\%$)或生物降解性低的材料。

[0005] 美国专利第4,031,118号涉及含酯的方法和组合物作为燃料和润滑剂中的清净剂和分散剂。公开的组合物是用超长链($\geq C30$)脂肪酸酯化的高MW(1000-10000g/mol)聚醚多元醇(E0/PO共聚物)。该专利领域包括具有低至可忽略的生物基碳含量和低生物降解性的材料。

[0006] 美国专利第5,916,854号公开了酯交换和烷氧基化润滑剂的用途和组成。该组合物是通过需要使天然油与甘油或游离脂肪酸发生酯交换并同时发生烷氧基化的过程的产物。所得产物是许多不同组合物的混合物,包括单酯、二酯和直链酯。

[0007] PCT W0 1995002659公开了用作液压流体的润滑剂组合物。两种工艺用于生成要求保护的组合物:

[0008] • 甘油丙氧基化至每个甘油平均 <3 个PO单元,优选实施例为每个甘油1个PO单元,然后用来自C6-C24的FA进行酯化。

[0009] • 如美国专利第5,916,854号中所列的一锅法工艺,通过工艺制造产品。

[0010] PCT W02012134792公开了一种润滑剂组合物,其包含已被丙氧基化为平均6-15个PO单元,然后用来自C8-C15的FA进行酯化的甘油聚合物。优选的权利要求是双甘油和三甘油的烷氧基化物(P08-12)和FA酯(C9-11)。

[0011] PCT W02014124698涉及季戊四醇衍生的酯润滑剂的组成和用途。要求保护和描述的优选组合物由平均丙氧基化程度为5随后用C8/C10脂肪酸或油酸酯化的季戊四醇组成。

[0012] 四聚体技术有限公司的专利申请US2019/0367831A1公开了使用长链脂肪酸($\geq$ C14)酯化的丙氧基化多元醇来生产粘度和倾点与矿物基础油对应的基础油。

[0013] 润滑剂分子的高温氧化稳定性在很大程度上取决于酯的 β -碳上氢的数量和构型。此外,具有适用于工业润滑剂的倾点的天然酯含有大量不饱和度,并且容易氧化分解,导致形成清漆,在某些情况下,油凝胶化,这会降低流动性并可能导致机械故障。部分和完全饱和的天然酯虽然氧化稳定,但低温性能较差且易于结晶。由于这些限制,天然酯仅用于环境敏感区域的全损耗润滑剂等应用。

[0014] 虽然合成的新戊基多元醇酯被设计用于高热氧化和水解稳定性,但本领域技术人员理解水解稳定性和生物降解性密切相关,因为生物降解的第一步是酯的水解。因此,为高水平水解性能而设计的材料不一定适合作为环境可接受的润滑剂,更重要的是,可能设计的生物降解性很差[Totten, G.E., Westbrook, S.R., Shah, R.J., (ed.). (2003). *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing* (pp.274). ASTM International]。

[0015] 环境可接受的润滑剂(EAL)是一类新型润滑剂,根据国家、行业和应用的不同,其定义也各不相同。但是,人们普遍认为EAL应具有良好的生物降解性、低生物蓄积性和低毒性。虽然并不总是一项要求,但通常优选EAL具有高水平的生物基碳含量,以最大限度地减少油生产对环境的影响。随着政府和非政府组织开始对EAL的使用进行监管和立法,开始出现统一标准。欧洲生态标签使用的定义要求润滑剂无毒、无生物蓄积性和可生物降解(根据OECD 301B, $>60\%$ 的生物降解),如果润滑剂被标记为“生物基”或“生物润滑剂”,根据委员会决议(EU)2018/1702,它的生物基碳含量必须大于25%。

[0016] 本领域需要的是甘油酯润滑剂的改性和组成,其中分子具有高水平的生物含量和优化的水解稳定性以最大化性能同时仍然通过生物降解测试。此外,甘油酯的这种改性和组成应该增强氧化稳定性和热稳定性,同时改善寒冷天气性能。

[0017] 在本发明中引用或识别任何文件并不承认此类文件可作为本发明的现有技术获得。

发明内容

[0018] 在某些示例性实施例中,提供了合成酯润滑剂基础油。基础油可以包括平均烷氧基化程度 ≥ 3 的烷氧基化甘油的酯和至少一种具有 ≥ 8 个碳原子的脂肪酸。该合成润滑剂基础油与具有相同脂肪酸组成的甘油酯相比表现出:增强的氧化稳定性、热稳定性和水解稳定性,降低的熔化焓,降低的过冷度,并且对于合成润滑剂基础油的每个馏分(fraction)都具有单晶熔点或非晶相。此外,与相同脂肪酸组成的甘油酯相比,合成酯润滑剂基础油的热氧化稳定性可增加大于25%,更优选大于40%,更优选大于60%,如通过旋转压力容器氧化试验(RPVOT)寿命测定的。此外,基础油的水解稳定性可提高,大于50%,更优选大于60%,且更优选大于70%,如通过总酸值降低所测量的。此外,相对于具有相同脂肪酸组成的甘油酯,熔化焓可降低超过50%,更优选60%,更优选70%,甚至更优选80%。同样,可以降低熔化焓,使得润滑剂不表现出可检测的浊点并保持透明。然而,过冷度可降低大于30%,优选

大于50%，更优选降低大于70%，甚至更优选大于75%，烷氧基化物可衍生自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、环氧丁烷(BO)或其组合。此外，烷氧基化甘油可优选每分子具有3至20个丙氧基，更优选5至12，还更优选8至11，甚至更优选丙氧基化程度为10。此外，至少一种脂肪酸可以是二羧酸。此外，二羧酸可包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十八烷二酸或上述的组合。再者，至少一种脂肪酸可以是官能化酸。再者，官能化酸可包含12-羟基硬脂酸。再者，官能化可包括合成酯的环氧化、马来酸化、复分解、酰胺化、卤化、水合、氢化、交内酯形成、加氢甲酰化、二聚或硫化。此外，至少一种脂肪酸可以是支链的。更进一步地，支链酸可以包括2-乙基己酸或异硬脂酸。再者，在OECD 301B测试的10天窗口内，润滑剂基础油可以是不低于40%的可生物降解的。同样，润滑剂基础油可以含有至少25%的生物基碳。再者，本发明提供了一种合成润滑剂，包括合成酯润滑剂基础油，其可以包括选自抗氧化剂、抗磨剂、抗腐蚀剂、抗油泥剂、消泡剂、破乳剂、粘度指数改进剂、清净剂/分散剂、降凝剂、碱度改进剂、摩擦改进剂、密封溶胀剂、金属钝化剂/络合剂和/或极压剂中的至少一种添加剂。此外，如通过RPOVT寿命测定的热氧化稳定性可以大于600分钟，更优选大于800分钟，甚至更优选大于1000分钟。

[0019] 在进一步的实施例中，本发明提供了合成酯润滑剂基础油作为水解稳定的、可生物降解的润滑剂。此外，通过使用烷氧基化调整酯键稳定性和酯密度，烷氧基化甘油酯具有水解稳定性和生物降解性，其中烷氧基化甘油酯的降解产物是无毒的。润滑剂的ISO粘度等级可以是32-150，更优选46-100，甚至更优选46-68。

[0020] 本发明还提供了稳定甘油酯的 β 氢并稀释酯基础油中酯键的摩尔密度的方法，其中甘油的羟基被环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合烷氧基化，以形成具有热稳定性、氧化稳定性和水解稳定性的烷氧基化甘油酯。

[0021] 在考虑示例性实施方案的以下详细描述后，示例性实施方案的这些及其他方面、目的、特征和优点对于本领域的普通技术人员将变得显而易见。

附图说明

[0022] 通过参考以下阐述说明性实施方案的详细描述和附图，将获得对本发明的特征和优点的理解，在所述说明性实施方案中可以利用本发明的原理，在附图中：

[0023] 图1示出了甘油酯(左)和烷氧基化甘油酯(右)的示意图，重点示出了每个物种的 α 和 β 氢以及伯醇和仲醇。

[0024] 图2示出了表1：公开了实施例的组合物，

[0025] 图3示出了表2：天然和合成酯主链的亚甲基和次甲基质子的 ^1H NMR位移。

[0026] 图4示出了表3：纯油和配制的基础油的RPVOT数据。

[0027] 图5示出了表4：饱和酯基础油的水解稳定性(ASTM D2619)数据。

[0028] 图6示出了表5：通过差示扫描量热法分析的C12酯的热力学数据。

[0029] 图7示出了表6：类似的甘油、TMP和丙氧基化甘油酯的过冷度和熔化焓。

[0030] 图8示出了表7：各种酯的低温性能。

[0031] 图9示出了表8：PG 10-全馏分脂肪酸酯。

[0032] 图10示出了表9：根据OECD-301B的生物降解。

[0033] 图11示出了表10：生物基碳百分比(ASTM方法D6866-20)。

- [0034] 图12示出了表11:PG 10支链酯、官能化酯和二酸酯。
- [0035] 图13示出了表12:配制的油性能比较。
- [0036] 图14示出了表13:乙氧基化甘油酯的实施例。
- [0037] 本文的附图仅用于说明的目的,并且不一定按比例绘制。

具体实施方式

[0038] 在更详细地描述本发明之前,应当理解,本发明不限于所描述的特定实施方案,并且因此当然可以变化。还应当理解,本文所用的术语仅用于描述具体实施方案的目的,而不在限制。

[0039] 除非另外定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同含义。尽管与本文所述的那些类似或等同的任何方法和材料也可用于实践或测试本发明,但现在描述优选的方法和材料。

[0040] 引用本说明书中引用的所有出版物和专利以公开和描述与引用出版物相关的方法和/或材料。所有这些出版物和专利通过引用并入本文,如同每项单独的出版物或专利被具体和单独地指出通过引用并入一样。通过引用并入本文明确限于所引用的出版物和专利中所描述的方法和/或材料,并且不延伸至所引用的出版物和专利的任何词典编纂定义。在本发明中还没有明确重复的所引用的出版物和专利中的任何词典编纂定义都不应被视为如此,并且不应被解读为对所附权利要求中出现的任何术语进行定义。任何出版物的引用是针对其在申请日之前的公开内容,并且不应解释为承认本发明由于在先公开内容而无权先于此类出版物。此外,所提供的出版日期可以不同于可能需要独立确认的实际出版日期。

[0041] 在阅读本发明后,本领域技术人员将清楚,本文描述和示出的各个实施方案中的每一个具有离散的部分和特征,在不脱离本发明内容的范围或精神的情况下,这些部分和特征可以容易地与其它几个实施方案中的任一个的特征分离或组合。任何列举的方法可以以列举的事件顺序或以逻辑上可能的任何其它顺序来执行。

[0042] 当表示范围时,另一个实施方案包括从一个特定值和/或到另一个特定值。通过端点表述的数值范围包括相应范围内的所有数字和分数以及所述端点。在提供数值范围的情况下,应当理解,除非上下文另外明确指出,否则在所述范围的上限与下限之间的每一中间值到下限单位的十分之一以及所述范围内的任何其它所述值或中间值涵盖在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括在较小范围内,并且也涵盖在本发明内,受限於所述范围内的任何具体排除的限制。当所述范围包括一个或两个界限时,排除那些包括的界限中的任一个或两个的范围也包括在本发明中。例如,在所述范围包括一个或两个界限的情况下,排除那些所包括的界限中的任一个或两个的范围也包括在本发明中,例如,短语“x至y”包括‘x’至‘y’的范围以及大于‘x’且小于‘y’的范围。该范围也可以表示为上限,例如‘约x、y、z或更小’,并且应解释为包括‘约x’、‘约y’和‘约z’的具体范围以及‘小于x’、‘小于y’和‘小于z’的范围。同样,短语‘约x、y、z或更大’应解释为包括‘约x’、‘约y’和‘约z’的具体范围以及‘大于x’、‘大于y’和‘大于z’的范围。此外,短语“约‘x’至‘y’”(其中‘x’和‘y’是数值)包括“约‘x’至约‘y’”。

[0043] 应当注意,比率、浓度、量和其它数字数据可在本文中以范围格式表达。还应当理解,每个范围的端点相对于另一端点和独立于另一端点都是重要的。还应当理解,本文公开

了许多值,并且除了该值本身之外,每个值在本文中公开为“约”该特定值。例如,如果公开了值“10”,则也公开了“约10”。范围在本文中可以表示为从“约”一个特定值和/或至“约”另一个特定值。类似地,当通过使用先行词“约”将值表示为近似值时,应当理解,特定值形成另一方面。例如,如果公开了值“约10”,则也公开了“10”。

[0044] 应当理解,此类范围形式是为了方便和简洁而使用的,并且因此,应当以灵活的方式解释为不仅包括作为范围的限制而明确列举的数值,而且包括该范围内涵盖的所有单个数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确列举一样。为了说明,“约0.1%至5%”的数值范围应解释为不仅包括明确列举的约0.1%至约5%的值,而且包括所示范围内的单独的值(例如,约1%、约2%、约3%和约4%)和子范围(例如,约0.5%至约1.1%;约0.5%至约2.4%;约0.5%至约3.2%和约0.5%至约4.4%,以及其它可能的子范围)。

[0045] 如本文所用,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括单数和复数指示物,除非上下文另有明确规定。

[0046] 如本文所用,“约”、“大约”、“基本上”等,当与诸如参数、量、持续时间等可测量变量结合使用时,是指涵盖指定值的变化和来自指定值的变化,包括在实验误差内的那些(其可通过例如给定的数据集、技术上可接受的标准和/或具有例如给定的置信区间(例如,来自平均值的90%、95%或更大的置信区间)来确定,诸如 $\pm 10\%$ 或更小、 $\pm 5\%$ 或更小、 $\pm 1\%$ 或更小的变化。以及 $\pm 0.1\%$ 或更少的指定值,在这样的范围内,这样的变化适于在本发明中执行。如本文所用,术语“约”、“近似”、“处于或约”和“基本上”可指所讨论的量或值可为精确值或提供如权利要求中所述或本文教导的等效结果或效果的值。也就是说,应当理解,量、尺寸、配方、参数以及其他量和特性不是精确的,并且不需要是精确的,而是可以是近似的和/或根据需要更大或更小,反映公差、转换因子、舍入、测量误差等,以及本领域技术人员已知的其他因素,从而获得等同的结果或效果。在某些情况下,不能合理地确定提供等效结果或效果的值。通常,量、尺寸、配方、参数或其它量或特性是“约”、“近似”或“处于或约”,无论是否明确说明如此。应当理解,在定量值之前使用“约”、“近似”或“处于或约”的情况下,除非另外具体说明,参数还包括具体的定量值本身。

[0047] 术语“可选的”或“可选地”是指随后描述的事件、情况或取代物可以发生或可以不发生,并且该描述包括事件或情况发生的情形和不发生的情形。

[0048] 如本发明所用,术语“分子量”通常指一摩尔材料的质量或平均质量。摩尔是规定数量的分子(阿伏加德罗常数)。如果是聚合物或低聚物,分子量可以指本体聚合物的相对平均链长或相对链质量。在实践中,聚合物和低聚物的分子量可以以各种方式估计或表征,包括凝胶渗透色谱法(GPC)或毛细管粘度测定法。GPC分子量报告为与数均分子量(M_n)相对的重均分子量(M_w)。毛细管粘度测定法提供了分子量的估计值,其为使用特定组的浓度、温度和溶剂条件、由稀释聚合物溶液测定的特性粘度。

[0049] 如本文所用,除非另外指明,否则术语“重量百分比”、“重量%”和“wt.%”可互换使用,表示给定组分的重量百分比,基于其为组分的组合物的总重量计。即,除非另有说明,所有重量%值基于组合物的总重量。应当理解,所公开的组合物或制剂中所有组分的重量%值的总和等于100。可选地,如果重量%值基于组合物中组分的子集的总重量,则应当理解,所公开的组合物或制剂中指定组分的重量%值的总和等于100。

[0050] 如本发明所用,术语酯是指一种化学键,或者可选地,对于一种由酯键组成的分

子。当指的是一类分子,如“烷氧基化甘油酯”、“丙氧基化甘油酯”、“甘油酯”、“TMP酯”和“合成酯”,应该理解,描述的是该分子的完全酯化酯变体。在石油化学中,单酰基甘油酯或二酰基甘油酯并不罕见,它们是酯,但不等同于三酰基甘油酯。当描述甘油酯或烷氧基酯时,完全酯化的酯被理解为当羟基值达到小于15mg KOH/g时,或更优选地小于10mg KOH/g,或最优选地小于5mg KOH/g。

[0051] 当提及烷氧基化材料时,应当理解,E0、P0和B0可以分别用于描述环氧烷反应物、环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷,或者E0、P0和B0可以分别用于描述烷氧基化甘油的聚醚组合物、乙氧基、丙氧基和丁氧基。此外,丙氧基化和氧丙基化作为同义词使用,以及丙氧基化的和氧基丙氧基化的。同样,乙氧基化和氧乙基化作为同义词使用,以及乙氧基化的和氧乙基化的。

[0052] 本发明中的术语“烷氧基化程度”应当理解为已经连接到给定多元醇分子的环氧烷烃(alkyleneoxide)分子(E0、P0和/或B0)的平均数。当描述烷氧基化程度时,如图1中B处所示的 $x+y+z$ 之和是烷氧基化程度,其中 x 、 y 和 z 是整数。此外,烷氧基化程度可以是所有分子的平均烷氧基化程度,使得烷氧基化程度可以是整数或分数。在美国专利6,495,188B2中发现,烷氧基化程度的化学计量比,例如,每甘油3个P0,导致大约63%的甘油羟基发生反应。烷氧基化程度为4导致82%的游离甘油羟基被烷氧基化,烷氧基化程度为5导致完全烷氧基化。

[0053] 如本发明所用,“插入”应理解是指将烷氧基置于分子结构中,而不是指反应机制的化学意义上的插入。

[0054] 下文描述各种实施方案。应当注意,特定实施方案并不旨在作为详尽的描述或作为对本文所论述的更广泛方面的限制。结合特定实施方案描述的一个方面不必限于该实施方案,并且可以用任何其他实施方案来实践。在说明书全文中,对“一个实施方案”、“实施方案”、“示例性实施方案”的引用是指结合该实施方案描述的特定特征、结构或特性被包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,在本说明书中各处出现的短语“在一个实施方案中”、“在实施方案中”或“示例性实施方案”不一定都指同一实施方案,而是可以指同一实施方案。此外,在一个或多个实施方案中,特定的特征、结构或特性可以以任何合适的方式组合,这对于本领域技术人员从本发明中将是显而易见的。此外,虽然本文描述的一些实施方案包括一些其他特征,而该其他特征不包括在其他实施方案中,但是不同实施方案的特征的组合旨在处于本发明的范围内。例如,在所附权利要求中,任何要求保护的实施方案可以以任何组合使用。

[0055] 本发明引用的所有出版物、已公布的专利文件和专利申请均通过引用并入本文,其程度如同每项单独的出版物、公开的专利文献或专利申请被具体地且单独地指明通过引用并入。

[0056] 本发明与现有技术之间的主要区别在于使用烷氧基化甘油作为合成酯的多元醇。脂肪酸 $\geq C8$ 和烷氧基化程度 ≥ 3 的烷氧基化甘油用于控制得到的合成酯的生物基含量和生物降解。此外,发现调整脂肪酸和烷氧基化甘油的组成可以调整烷氧基化甘油酯的水解和热氧化稳定性。

[0057] 甘油伯酯 β 位氢不稳定的假设导致先前尝试将烷氧基化甘油酯润滑剂用于实践的努力失败,而是专注于新戊基多元醇的烷氧基化。在美国专利第3,530,070号中,作者描述

了四种丙氧基化多元醇酯的合成,但仅将一种组合物用于实践,即用平均长度为C8的脂肪酸酯化的丙氧基化(14PO)TMP。在该专利中,除了粘度和倾点的测量之外,没有进行或公开甘油基材料的润滑性能的测量。因此,公众还没有机会得到烷氧基化甘油酯基础油的好处。本发明已经观察到丙氧基化甘油酯分子出乎意料的高稳定性并且通过对组合物和配制的润滑剂的详细研究将润滑剂用于实践。

[0058] 本发明描述了甘油酯的改性方法和组合物,其中,与未改性的甘油酯相比,甘油被烷氧基化和酯化以增强氧化、热和水解稳定性,同时具有润滑油通常所需的倾点和粘度指数。此外,作者已经发现配制的丙氧基化甘油酯基础油的性能表现出优于可比较的商业配制基础油的润滑性能,参见图13和表12,尤其是与环境可接受的基础油相比时。基础油用于制造产品,包括液压油、涡轮机油、压缩机油、润滑剂脂、机油和金属加工液。合成酯(包括烷氧基化甘油酯),润滑油组合物可以在配制的润滑剂中包含其他常规油添加剂。

[0059] 发明人已经发现,甘油羟基的基本上完全烷氧基化允许生产可生物降解的、甘油衍生的酯基础油,其具有增加的酯稳定性和降低的基础油内酯键的摩尔密度。在甘油三酯中,两种伯酯在酯键的 β 位有一个次甲基质子,参见图1的A。通过在脂肪酸酯化之前使烷氧基键(醚)与甘油反应,图1的B,现在酯的 β 位的质子是更稳定的亚甲基质子。预计当烷氧基化程度 ≥ 3 (在甘油上)时,烷氧基将与甘油的伯羟基反应,并与甘油的酯相比,所得到的烷氧基化甘油酯将具有增强的稳定性,这是由于甘油的伯羟基的大量覆盖。此外,预计烷氧基化程度 ≥ 5 的酯相对于烷氧基化程度 ≥ 3 的酯具有增强的稳定性。当烷氧基化程度 ≥ 5 时,酯的稳定性增强是由于甘油羟基的完全覆盖。当所有甘油羟基被烷氧基化时,随后的酯键将只有 β -亚甲基质子,而甘油羟基的部分反应允许出现 β -次甲基质子。此外,所有 β -亚甲基质子都将被相邻的醚基稳定。醚键只能被强卤酸水解。醚分子不能相互形成氢键,是稳定的化合物,而酯类可以形成氢键,使其相对不稳定。此外,醚键是供电子的。因此,烷氧基化甘油酯的甘油次甲基质子与甘油的结合更强。此外,醚键将稳定烷氧基化甘油酯上的 β -亚甲基质子。

[0060] 除了稳定甘油的次甲基质子(在仲碳上)之外,聚醚间隔物还将酯键与甘油物理分离并隔离开。这限制了过渡态六元环与甘油的次甲基的形成,这被理解为能够使甘油三酯油(甘油酯)热降解。[Rudnick, L.R. (ed.). (2020). Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants (pp.60). CRC Press]。由于相邻的酯基导致的甘油酯中 β -氢的不稳定性已通过插入稳定的聚醚间隔物得到解决。新的 β 位氢原子位于被稳定的醚基环绕的与酯相邻的烷氧基上。

[0061] 当烷氧基化甘油酯的末端烷氧基为丙氧基或丁氧基时,烷氧基化甘油酯的稳定性明显高于甘油酯,因为与甘油上的2个伯羟基和1个仲羟基相比,丙氧基和丁氧基的羟基均为仲醇。众所周知,与伯羟基的酯相比,仲羟基产生更稳定的酯键。这可归因于在碳主链上引起的应变,这有助于抑制使酯的热分解成为可能的过渡态六元环的形成。与甘油酯相比,用丙氧基或丁氧基封端的烷氧基化甘油的酯化产生空间位阻更大且电子稳定的仲酯键。应注意,乙氧基化甘油酯将具有伯酯,但仍可表现出比类似的甘油酯更高的稳定性。

[0062] 为了进一步稳定本发明的烷氧基化甘油酯油,烷氧基化甘油酯的 β -氢是亚甲基氢。本领域技术人员已知氢键稳定性以甲基 $>$ 亚甲基 $>$ 次甲基的顺序降低。反对基础油中甘油主链化学的经典“ β -氢论点”是伯酯提取 β -碳的次甲基氢的结果。在一个实施例中,该丙

氧基化甘油酯的降解机制是基于仲酯提取 β -碳的亚甲基氢,现在位于末端丙氧基单元处。本发明的所得丙氧基化甘油酯油包含甘油三酯油的甘油和脂肪酸之间的稳定聚醚间隔物(聚烷氧基)。

[0063] 此外,发现控制烷氧基化甘油酯的热稳定性、氧化稳定性和水解稳定性的方法在于增加烷氧基的分子量,从而与甘油酯相比降低烷氧基化甘油酯中酯键的总摩尔密度。由于酯键往往是合成酯降解的薄弱环节,因此当酯键数量减少时,热稳定性、氧化稳定性和水解稳定性会得到改善。

[0064] 商业和工业材料的氧化稳定性通常根据ASTM D2272中规定的旋转压力容器氧化试验(RPVOT)进行。RPVOT结果可用于比较基础油在水、氧气、催化剂和热存在下的相对稳定性。进行RPVOT以评估甘油酯和丙氧基化甘油酯基础油的热氧化稳定性。在此测试中,更长的使用寿命意味着更稳定的基础油和油配方。图4、表3比较了两种天然甘油酯、一种三羟甲基丙烷(TMP)酯和两种没有任何添加剂以提高性能的丙氧基化甘油酯的RPVOT数据。该数据证实,与甘油酯相比,可以观察到丙氧基化甘油酯(饱和和不饱和)的整体稳定性增加了60%以上。TMP酯尽管缺少 β -质子,但在此测试中表现相对较差。在配制的润滑剂系统中,发现丙氧基化甘油酯具有与商用石油基涡轮机油相同数量级的RPVOT寿命,参见图13、表12。与配制的天然甘油酯润滑剂相比,丙氧基化甘油酯涡轮机油润滑剂的使用寿命延长了375%至1000%。此外,如表12所示,与Chevron GST相比,丙氧基化甘油酯涡轮机油润滑剂具有优异的氧化起始温度(OOT),如通过ASTME2009-08测量的。TMP三油酸酯在文献中显示OOT为156°C,配制后高达206°C[Wu, Y., et al; *Thermochimica Acta*, 569, 2013, pp. 112-118]。虽然烷氧基化甘油的这种高水平的热和氧化性能令人惊讶,但应该注意的是,可生物降解的基础油可能过于稳定,特别是在水解稳定性方面。

[0065] 通过烷氧基化甘油酯的烷氧基化程度控制酯键的摩尔密度,可以调整水解稳定性,这是开发优化的可生物降解基础油的关键工具。众所周知,天然或合成酯生物降解的第一步是酯键的水解。因此,具有极高水解稳定性的油可能无法通过OECD 301B生物降解性测试。设计良好的环境可接受的油将通过调整酯键的稳定性和控制摩尔酯密度来优化水解性能,以实现基础油的最大水解稳定性,同时仍通过OECD 301B生物降解性测试。对于当前的OECD 301B要求,“易于生物降解”的材料必须在观察到10%降解后开始的10天窗口内表现出至少60%的降解。在窗口的第10天,最优化的水解稳定的可生物降解基础油将显示出60%或略高于60%的降解。图10、表9示出了具有优化酯密度的实施例。预计本发明的基础油将达到或超过其他常见生物降解测试的阈值。

[0066] 通过OECD 301B,图5、表4示出了丙氧基化甘油酯在水解稳定性方面的优异性能。值得注意的是,烷氧基化甘油酯的水解稳定性优于不饱和多元醇酯。已知不饱和多元醇酯具有与不饱和甘油酯相似的水解性能[Fuels and Lubricants Handbook, 2nd ed., p. 560]。虽然尚不完全清楚为什么丙氧基化甘油酯在水解稳定性方面有如此显著的改善,但从性能上可以明显看出这是一种新的效果。查看Cu Panel的重量变化,可以看出饱和丙氧基化甘油酯(实施例91和103)比饱和甘油酯(实施例92)和饱和TMP酯(实施例90)低7至10倍。此外,实施例103和91的总AV值比甘油酯和TMP酯低4至7倍。可以在烷氧基本身中找到解释。美国专利申请第20170240833号教导,已知聚亚烷基二醇在与其他基础油混合时可提高水解稳定性,并参考美国专利申请第20140107004AI号,其中教导将约10%的三嵌段聚亚烷基二醇

与植物油或合成酯混合可大大提高水解稳定性。据推测,水解稳定性的提高可能与潜在的水有关,即通过氢键与醚键结合的水,在油达到饱和之前不能自由参与水解。如果这个提议的机理是正确的,那么它只是对整体热氧化和水解稳定性的一个额外影响因素。

[0067] 熔体热力学

[0068] 在技术领域已知烷氧基化有可能降低酯的倾点。然而,本发明已经观察到熔化焓的出人意外的降低以及过冷度显著降低。基础油的过冷度表示在结晶开始后完全熔化油所需的温度升高。出于本发明的目的,过冷度被描述为材料在加热时完全熔化的温度与材料在冷却时开始结晶的温度之间的差异 [$T_{\text{melt}} - T_{\text{onset}} = \text{Undercool}$], 如通过差示扫描量热法所确定的 (DSC), 加热和冷却速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。“过冷”和“过冷度”可以同义使用。

[0069] 通过烷氧基化改变酯的固有热力学能够生产更抗结晶和胶凝的基础油,以及更能抵抗油在其倾点附近和以下处理时的有害影响。熔化焓越高,给定材料的固体形式越稳定。材料的熔化焓降低表明晶体结构不太稳定或非晶相量增加。在任何一种情况下,结果都是需要更少的热量来重新熔化固化的材料。此外,已经表明,在一些烷氧基化甘油酯中,熔化焓的降低已经降低到通过DSC没有观察到结晶并且在测试期间没有区分浊点的程度。

[0070] 除了传统的鉴定测试 (例如浊点和倾点) 之外,还可以使用DSC彻底检查给定基础油的热力学特性。对于本申请中检查的材料,观察了倾点 (改进的ASTMD97)、浊点 (改进的ASTM D2500) 和结晶开始 (DSC)。当操作条件低于给定润滑剂的倾点时,油会凝胶化或冻结。如果两种油具有相似的倾点,与具有较高焓和较大过冷度的油相比,具有较低熔化焓和较低过冷度的油将在较低温度和较短时间内恢复到流体状态。与天然酯和新戊基多元醇酯相比,发现烷氧基化甘油酯类表现出降低的焓和过冷度,从而导致更快的熔化行为。在本发明的实施例中描述了天然酯、新戊基多元醇酯和烷氧基化酯的代表性比较。

[0071] ASTM D97和ASTM D2500所需的ASTM设备改进如下:在圆柱形不锈钢热水瓶 (尺寸 $70\text{毫米} \times 110\text{毫米}$) 中准备冷浴,并填充异丙醇。如ASTM所述,通过手动添加干冰达到并保持浴温。为了用作冷却套,将底部放置有 $25 \times 25\text{毫米}$ 织物垫的试管 ($25 \times 150\text{毫米}$; 外径 $\times$ 长度) 设置在IPA/ CO_2 浴中冷却。将8毫升样品装入样品管 ($15 \times 150\text{毫米}$; 外径 $\times$ 长度) 中。将低温温度计 (低至 -100°C) 通过橡胶塞 (与温度计紧密配合的单孔塞) 放入样品管中,使温度计球位于样品液体的弯月面下方而不接触试管。然后将样品管放入冷却夹套中并保持直立并保持接近垂直的位置。监测测试样品并根据ASTM说明记录倾点/浊点。

[0072] 对于使用DSC的烷氧基化甘油酯,还注意到单一熔化事件。天然酯和新戊基多元醇的酯倾向于在其熔化转变附近显示放热事件,表明形成了更稳定和更高熔点的结晶固体。

[0073] 当油在接近结晶开始时进行热循环时,表现出多重熔体相变的油也会经历高稳定性晶相的生长。这种众所周知的现象是由于高熔点晶相颗粒的热稳定性增加而发生的,高熔点晶相颗粒在部分熔化后仍然存在 (这些颗粒用作晶种)。

[0074] 过冷度较低的油在结晶后需要较小的温度升高来熔化油并消除油的“记忆。”Shelby和Miller教导油的“记忆”概念,这是由于凝胶或晶体即使在高于熔点时也不能完全离解,因此在第二次冷却循环中,凝胶化或晶体生长发生得更快,温度更高。如果两种油具有相同的结晶起始温度,则过冷度较低的油会在较低的温度下完全熔化并抹去油的“记忆”。虽然丙氧基化甘油酯具有大约 10°C 的过冷度值,但甘油三酯表现出大约 $20-40^{\circ}\text{C}$ 的过冷度。因此,甘油酯和多元醇酯必须加热到明显高于结晶开始,以便在使用前熔化油。参见

Selby, T. 和 Miller, G., "Thermal History of the Engine Oil and Its Effects on Low-Temperature Pumpability and Gelation Formation," SAE Technical Paper 2008-01-2481, 2008, <https://doi.org/10.4271/2008-01-2481>. 图6、表5示出了这种效果, 其中有4个实施例都是基于三月桂酸酯。在高于结晶开始温度5℃时, 100%的实施例92(甘油酯)为固体; 31%的实施例93(PG3酯)是固体; 18%的实施例94(PG10酯)是固体; 81%的实施例90(TMP酯)是固体。在高于结晶起始温度10℃时, DSC测量显示丙氧基化甘油酯几乎没有固体(低于4%), 而甘油酯根本没有熔化, TMP酯为46%固体。从该数据可以清楚地看出, 丙氧基化甘油酯具有从低于倾点或浊点的偏移中恢复的出乎意料的低温。

[0075] 吹制油

[0076] 吹制油是干性油, 在高温下通过氧化过程进行改性, 并按照范围从25℃时1泊到25℃时1600泊的特定的粘度规格制造, 具体取决于油的类型。氧化过程产生含有聚合的甘油三酯的化学改性产物, 其中含有额外的组合氧。还存在过氧化物、氢过氧化物和羟基。氧化过程还会改变特性, 例如比重、溶解度和反应性。

[0077] 吹制、汽提的油共混物可用于需要或利用具有高闪点和增加的粘度的油的最终用途应用。例如, 吹制、汽提的油共混物特别适用于除尘流体。吹制油还可用于许多润滑剂应用, 包括切削液、轧制油和金属加工油、钻井泥浆、二冲程发动机油、润滑脂、拉丝和链锯润滑剂。吹制油比具有较低闪点的石油基矿物油降解得更慢。

[0078] 在一个方面, 本发明提供了一种合成润滑剂基础油。基础油可以包括平均烷氧基化程度 ≥ 3 , 例如大于或等于4、5、6、7、8、9、10等的烷氧基化甘油的酯和具有 ≥ 8 个碳原子, 例如大于或等于9、10、11、12、13、14、15、16、17、18等的至少一种脂肪酸, 其中熔化焓已显著降低且过冷度已降低。在许多情况下, 平均烷氧基化程度 ≥ 3 的丙氧基化甘油酯的熔化焓相对于具有相似脂肪酸组成的甘油三酯降低了 $>50\%$, 请参见表5。当丙氧基化程度约为10时, 熔化焓相对于类似的甘油三酯降低70-80%, 参见表6。与焓值超过15J/g的样品相比, 目视观察到具有较低焓值(低于15J/g)的样品在凝固时具有减少的结晶和更高的透明度。已经观察到, 对于丙氧基化甘油酯, 其具有具有较高水平的低熔点脂肪酸(例如油酸、亚油酸、癸酸和辛酸)的脂肪酸组成, 以及丙氧基化程度大于3, 更优选大于5, 和甚至更优选10或更大), 润滑剂的热焓降低到肉眼观察不到结晶的程度。在这些样品中, 没有记录到浊点, 透明度也远低于-50℃。通过降低丙氧基化程度, 例如, 从10到5, 或降低构成丙氧基化甘油酯的低熔点脂肪酸的相对浓度, 观察到透明样品转变为半透明样品。这可以在图8、表7中观察到。除了完全丙氧基化的实施例外, 观察到一些在酯化前被丙氧基化并用乙氧基封端的烷氧基化样品也是半透明的。应该注意的是, 当熔化焓低于约15J/g, DSC热分析图中的积分点变得难以定义, 可观察到的结晶峰可能难以测量, 甚至难以目视观察。

[0079] 在许多情况下, 平均烷氧基化程度 ≥ 3 的丙氧基化甘油酯的过冷度相对于具有相似脂肪酸组成的甘油三酯降低了大于15℃, 参见图7、表6。当丙氧基化程度为约10时, 过冷度相对于具有相似脂肪酸组成的甘油三酯可降低大于20℃。丙氧基化甘油酯的脂肪酸组成(已经表现出如甘油三酯的低过冷度, 例如椰子油)显示出较低的过冷度降低。可以观察到由于在甘油和脂肪酸之间添加丙二醇间隔物而导致的过冷度降低, 体相的过冷度降低大于30%, 更优选降低大于50%, 更优选降低大于70%, 甚至更优选降低大于75%。实际上, 76.1%、38.3%、77.7%、67.2%、81.3%、74.8%、72.7%的具体降低被认为在本发明的范

围内。

[0080] 通常,材料的本体结晶是上述教导的目的,并且本体相开始结晶的温度用于确定过冷度。应当理解,添加另一种具有更高熔点的组分可以改变测量的过冷度。该次生相不用作结晶的开始;然而,要注意将这种次生结晶与本体结晶区分开来。

[0081] 此外,烷氧基化物可以是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合。

[0082] 众所周知,烷氧基化甘油的极性在很大程度上取决于聚醚链段中使用的E0、P0和B0的比例。E0含量高的烷氧基化甘油的极性会增加,从而导致在水中的溶解度高,而增加P0的量会产生极性较小的烷氧基化甘油酯,油溶性更高。嵌段中超过一定数量的E0基团会导致E0段的结晶出现问题,这也是众所周知的。E0-P0的这种比例允许在表面活性剂的开发中进行显著的控制。聚亚烷基二醇(PAG)润滑剂利用了这一特性,最初用于水基润滑剂。最近,已经推出了市售的P0/B0和B0润滑剂。在美国专利第10,160,928B2号中,公开了B0减少了与UCON OSP润滑剂破乳相关的问题。

[0083] E0/P0比例增加的烷氧基具有更大的水溶性。此外,已经发现丙氧基化甘油酯的破乳化可能很困难,这取决于丙氧基化的程度和脂肪酸组成。因此,预计并声称作为P0/B0甘油酯或甚至B0甘油酯的润滑剂预计在油溶性和破乳化方面具有改进的性能。

[0084] 此外,本领域技术人员应当理解,存在一系列添加剂,这些添加剂对改善破乳化作用具有不同程度的有效性,并且这些依赖性包括基础油和整个油制剂。这些添加剂中包括已知在基础油中作为破乳剂有效的添加剂,基础油是甘油三酯基、合成酯基、聚亚烷基二醇基或其他I、II、III或IV族基。美国专利第6,495,188号教导了乙氧基的存在以调节丙氧基化甘油酯的乳液稳定性,并且同样地,用具有更大疏水性的其它烷氧基取代一些丙氧基会增加总体疏水性。

[0085] 发明人已经生产出与丙氧基化甘油酯具有相似分子量(在约6%以内)的乙氧基化甘油酯。与具有相同脂肪酸组成的丙氧基化甘油酯相比,乙氧基化甘油表现出非常相似的粘度和更高的粘度指数,见图14、表13。此外,乙氧基化甘油酯的倾点升高超过20℃。这可以通过与丙氧基相比乙氧基的极性更大来解释。发现水的溶解度在乙氧基化甘油酯中显著高于丙氧基化甘油酯。据观察,E0样品具有6.04%的水溶解度,而P0样品具有0.58%的溶解度,如在室温下通过卡尔·费歇尔滴定法所测定。因此,预计烷氧基化甘油酯的基础油(其中烷氧基化物是P0/B0的共混物或甚至仅为B0)预计在油溶性和破乳化方面具有改进的性能。因此,本领域技术人员理解,在一个实施例中,最佳基础油设计可能优选使用甘油的乙氧基化;而在基础油的另一个实施例中,可能优选使用甘油的丁氧基化。

[0086] 烷氧基化多元醇可以是丙氧基化甘油,优选每分子具有3至20个丙氧基,更优选5至12个,更优选8至11个,更优选丙氧基化程度为10。

[0087] 脂肪酸的各种来源都是可能的。在一种情况下,脂肪酸基本上是全馏分(whole cut)。此外,至少一种脂肪酸源可以基本上是全馏分。全馏分脂肪酸是天然油的直接脂肪分解的产物并且基本上包含代表性天然油的天然脂肪酸组成。出于本发明的目的,全馏分脂肪酸可以如本领域技术人员所理解的那样被“净化”和/或被部分分馏。此外,还可以采用特定的馏分(诸如仅用于示例但不旨在限制),高熔点馏分。合适的全馏分脂肪酸可衍生自植物油或种子油,诸如椰子油、棕榈油、棕榈仁油、棕榈脂肪酸馏出物、大豆油、麻疯树油、菜油(rapeseed oil)、菜籽油(canola oil)、高油酸大豆油、向日葵油、高油酸向日葵油、玉米油、

棉籽油、蓖麻油、橄榄油、红花油或亚麻籽油。此外,脂肪酸的来源是分馏或拔顶(topped)椰子油、棕榈仁油、牛脂或棕榈油。全馏分脂肪酸也可衍生自动物油,例如鱼油、猪油、牛脂或鲸油。甚至进一步地,该油可包括多官能化脂肪酸,其可由二羧酸、羟基官能化酸或通过以下的技术(可包括但不限于环氧化、马来化(maleination)、复分解、酰胺化、卤化、水合、加氢甲酰化、二聚化或交内酯形成)改性的酸组成。更进一步地,可以使用纯脂肪酸流,诸如己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、海藻酸、硬脂酸、十九酸、花生酸、二十一酸、二十二酸、油酸、亚油酸和芥酸。此外,功能酸如十一碳烯酸被认为包括在这项工作中。

[0088] 通过植物油的高压裂解获得的脂肪酸经过蒸馏,可以分馏成各种馏分或单独的馏分(cuts)。分馏使得可以将脂肪酸混合物分离成更窄的馏分(cuts)甚至单个组分。拔顶(Topped)描述的是从脂肪酸混合物中去除较低沸点的馏分。此外,脂肪酸可以来自氢化油。此外,脂肪酸可以是二羧酸,诸如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸或十八烷二酸。

[0089] 可以使用多于一种的脂肪酸,并且脂肪酸可以是官能化酸。脂肪酸的官能化可以发生在酯化成烷氧基化甘油之前或之后。官能化可包括环氧化、马来化、复分解、酰胺化、卤化、水合、交内酯形成、加氢甲酰化、二聚化或硫化。具体地,官能化酸可以是饱和的或不饱和的,诸如饱和官能化酸,例如12-羟基硬脂酸。脂肪酸的结构也可能不同。脂肪酸可以是支链的、环状的或芳香族的。支链脂肪酸可包括但不限于2-乙基己酸或异硬脂酸。油将具有改善的物理性质,包括0℃或低于0℃、优选低于-10℃、优选低于-20℃、优选低于-30℃并且最优选低于-40℃的倾点也被公开。

[0090] 通过结合使用脂肪酸和烷氧基化甘油,本发明产生具有由ASTM方法D6866-20测定的高生物基碳含量(>40%,诸如>45%、>50%、>55%、>60%、>65%、>70%、>75%、>80%、>85%、>90%、>95%等),见图11、表10,以及由OECD 301B测定的高生物降解性(>50%,诸如>55%、>60%、>65%、>70%、>75%、>80%、>85%、>90%、>95%等),参见如图10、表9。生物基碳含量是指源自生物产品或可再生国内农业材料(包括植物、动物和海洋材料)或林业材料或中间原料或农业副产品(如皂脚)的材料。生产生物基油,优选地,用于生产酯基润滑剂的多元醇是生物来源的。出于这个原因,生物来源的甘油将是优选的。润滑剂基础油可以是至少40%的生物基碳,例如仅出于示例的目的而不旨在限制45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%等,更优选润滑剂基础油含有至少50%的生物基碳,最优选润滑剂基础油含有至少55%的生物基碳。生物降解性是指材料被细菌或其他生物体分解的能力。润滑剂基础油可以是至少50%的可生物降解的,例如仅出于示例的目的而不旨在限制55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%等,更优选润滑剂基础油是至少50%的可生物降解的,最优选润滑剂基础油是至少60%的可生物降解的。润滑剂基础油可具有 ≥ 500 克/摩尔、优选 ≥ 600 克/摩尔、优选 ≥ 700 克/摩尔、优选 ≥ 800 克/摩尔、最优选 ≥ 1000 克/摩尔的摩尔重量,以及具有 ≥ 160 ,诸如165、170、175、180、185、190、195、200或更高的粘度指数。油的性能也可以通过加入添加剂来提高,例如抗氧化剂、抗磨损剂、抗腐蚀剂、抗油泥剂、消泡剂、破乳剂、粘度指数改进剂、清净剂/分散剂、降凝剂、碱度改进剂、摩擦改进剂、密封膨胀剂、金属钝化剂/络合剂和极压剂。本领域技术人员应当理解,存在一系列添加剂,它们对改善性能具有不同程度的有效性,并且这些依赖性包括基础油和整个油制剂。

这些添加剂中包括已知作为基础油中的添加剂有效的那些添加剂,基础油是甘油三酯基、合成酯基、聚亚烷基二醇基或其他I、II、III或IV族基。

[0091] 本发明提供了制备方法。例如,稳定基础油中甘油的 β -氢的方法,其中甘油的游离羟基被环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合烷氧基化以形成烷氧基化甘油。本发明还提供一种具有改善的氧化稳定性、热稳定性和水解稳定性的合成酯润滑剂基础油,包括平均烷氧基化程度 ≥ 3 的烷氧基化甘油的酯和具有 ≥ 8 个碳原子的至少一种脂肪酸。本发明还提供一种具有改善的氧化稳定性、热稳定性和水解稳定性的合成酯润滑剂基础油,包括平均烷氧基化程度 ≥ 3 的烷氧基化甘油的酯和具有 ≥ 8 个碳原子的至少一种脂肪酸。此外,烷氧基化甘油可以丙氧基化,优选丙氧基化程度为10。此外,至少一种脂肪酸的来源可以是基本上全馏分。脂肪酸的来源可以是椰子油、高油酸大豆油、大豆油、玉米油、菜籽油、向日葵油或菜籽。脂肪酸的来源可能是分馏或拔顶的椰子油、棕榈仁油、牛脂或棕榈油。至少一种脂肪酸可以是二羧酸。二羧酸可包括己二酸、壬二酸、癸二酸。至少一种脂肪酸可以是官能化酸。饱和官能化酸可包括12-羟基硬脂酸、2-乙基己酸或异硬脂酸。官能化可包括环氧化、马来化、复分解、酰胺化、卤化、水合、交内酯形成、加氢甲酰化、二聚或硫化。至少一种脂肪酸可以是支链的。支链酸可包括2-乙基己酸或异硬脂酸。润滑剂基础油可具有 -10°C 或低于 -10°C 的倾点。润滑剂基础油是至少60%的可生物降解的。润滑剂基础油可以是至少50%的生物基油。分子量可以 ≥ 1000 克/摩尔,润滑剂基础油可以具有 ≥ 160 的粘度指数,进一步地,本发明提供了一种合成润滑剂,其包括显著比例的合成酯润滑剂基础油并且可以含有选自抗氧化剂、抗磨剂、抗腐蚀剂、抗油泥剂和/或极压剂的添加剂。此外,本发明提供了可以在高温下通过氧化过程改性的润滑剂基础油或吹制油。

[0092] 本发明还可以提供稳定基础油中甘油的 β -氢的方法,其中甘油的游离羟基被环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合烷氧基化以形成烷氧基化甘油。基础油可具有改善的氧化稳定性、热稳定性和水解稳定性,其包括平均烷氧基化程度 ≥ 3 的烷氧基化甘油的酯和具有 ≥ 8 个碳原子的至少一种脂肪酸。烷氧基化甘油可以丙氧基化,优选丙氧基化程度为10。至少一种脂肪酸的来源可以基本上是全馏分。脂肪酸的来源可以是椰子油、高油酸大豆油、大豆油、玉米油、菜油、向日葵油或菜籽油。脂肪酸的来源可以是分馏或拔顶的椰子油、棕榈仁油、牛脂或棕榈油。至少一种脂肪酸可以是二羧酸。二羧酸可包括己二酸、壬二酸或癸二酸。至少一种脂肪酸可以是官能化酸。官能化和/或氢化可发生在脂肪酸与酯反应之前或之后。

[0093] 饱和官能化酸可包括12-羟基硬脂酸、2-乙基己酸或异硬脂酸。官能化可包括环氧化、马来化、复分解、酰胺化、卤化、水合、交内酯形成、加氢甲酰化、二聚或硫化。至少一种脂肪酸可以是支链的。支链酸可包括2-乙基己酸或异硬脂酸。润滑剂基础油可具有 -10°C 或低于 -10°C 的倾点。润滑剂基础油是至少60%的可生物降解的。润滑剂基础油可以是至少50%的生物基油。分子量可以 ≥ 1000 克/摩尔。润滑剂基础油可具有 ≥ 160 的粘度指数。本发明还提供了一种合成润滑剂,其包括合成酯润滑剂基础油,含有选自抗氧化剂、抗磨剂、抗腐蚀剂、抗油泥剂和/或极压剂的添加剂。本发明还提供了一种包含合成酯润滑剂基础油的吹制油,其中该润滑剂基础油可能在高温下通过氧化过程进行了改性。润滑剂基础油也可以是化妆品制剂的一部分。

[0094] 本发明的一个方面公开了丙氧基化甘油酯作为润滑剂基础油(纯的或配制的产

品)在工业润滑剂中的用途:齿轮油、R&O压缩机油、R&O涡轮机油;汽车用油:曲轴箱油、传动油、齿轮油;金属加工液;船用润滑剂;润滑油;工艺油;或介电液。

[0095] 本发明还提供了包含部分或完全取代合成酯润滑剂基础油的吹制油共混物,其中润滑剂基础油已经通过高温下的氧化过程改性以产生热稳定的高粘度基础油。典型的吹制工艺包括将油加热到70至120℃,然后让空气通过液体。改性导致C-O-C和C-C交联以及羟基和羧基官能团的形成。吹制油可用作添加剂、增稠剂或赋予配方表面活性。它们可以提供诸如润滑性、生物降解性、高闪点、增稠性和低毒性等特性。

[0096] 本发明的润滑剂组合物可用于使用中的油与环境接触,特别是与水、空气和颗粒污染物接触的应用。此类应用包括用于移动设备的液压液、通用拖拉机油、用于采矿和林业设备的齿轮和传动油。具有增强的水解和热氧化稳定性,本发明的润滑剂组合物适用于易于污染的应用。此外,具有生物基和可生物降解组合物,本发明的润滑剂组合物适用于泄漏和油损失发生率高的应用。

[0097] 本发明的润滑剂组合物具有作为用于水电涡轮机的涡轮机油的特殊用途。目前,水电涡轮机必须使用矿物基油,因为它们提供了应用所需的稳定性和使用寿命,因为普通的生物基和可生物降解的油不能满足稳定性标准。本发明的油提供高生物基含量,易于生物降解,并且具有与普通矿物涡轮机油例如Chevron GST和Shell Turbo T相当的热氧化稳定性。本发明的油的实践应用和配方开发提供了初始数据,证明了组合物作为水电涡轮机油的实用性。在以下实施例中说明了进一步的实施例,给出这些实施例仅用于说明目的而不旨在限制本发明的范围。

[0098] 实施例

[0099] 现在已经描述了本发明的实施例,总的来说,以下实施例描述了本发明的一些另外的实施例。虽然本发明的实施例结合以下实施例和相应的文字和附图进行了描述,但不旨在将本发明的实施例限制于该描述。相反,意图是覆盖包括在本发明的实施例的精神和范围内的所有替代、修改和等同物。提出以下实施例以向本领域普通技术人员提供关于如何执行本发明公开和要求保护的方法的完整公开和描述。已努力确保数字(例如,数量、温度等)的准确性,但应考虑到一些错误和偏差。除非另有说明,份数为重量份数,温度为℃,压力为大气压或接近大气压。标准温度和压力定义为20℃和1个大气压。

[0100] 方法A:在合适的反应容器中装入烷氧基化甘油和10%摩尔过量的所需脂肪酸。酯化在240-250℃和真空下进行,直到反应混合物的酸值低于约15mg KOH/g并且反应混合物的羟值低于约20mg KOH/g。然后在真空和高温下通过短程蒸馏除去过量的脂肪酸和挥发性反应副产物。在没有短程蒸馏的情况下,可以使用常见的酯纯化技术。将反应的酯产物纯化至酸值<1mgKOH/g,优选酸值<0.5mg KOH/g,以及羟值<10mg KOH/g,优选羟值<5mg KOH/g。当羟值达到小于15mg KOH/g,或更优选小于10mg KOH/g,或最优选小于5mgKOH/g时,烷氧基化甘油酯被认为是三酯。

[0101] 方法B:通过将烷氧基化甘油、10%摩尔过量的所需脂肪酸和0.5摩尔%甲磺酸装入合适的反应容器来制备本发明的烷氧基化甘油酯润滑剂基础油。酯化在170℃和真空下进行,直到反应混合物的酸值低于约15mg KOH/g并且反应混合物的羟值低于约10mg KOH/g。然后在真空和高温下通过短程蒸馏除去过量的脂肪酸和挥发性反应副产物。在没有短程蒸馏的情况下,可以使用常见的酯纯化技术。将反应的酯产物纯化至酸值<1mg KOH/g,优选

酸值<0.5mg KOH/g,羟值<10mg KOH/g,优选羟值<5mg KOH/g。

[0102] 方法C:通过将烷氧基化甘油、0.1%摩尔不足的所需脂肪酸和0.5摩尔%甲磺酸装入合适的反应容器来制备本发明的烷氧基化甘油酯润滑剂基础油。酯化在170℃和真空下进行,直到反应混合物的酸值低于约3mg KOH/g并且反应混合物的羟值低于约10mg KOH/g,此时加入短链脂肪酸(<C12)并继续反应直到羟值低于5mg KOH/g。然后在真空和高温下通过短程蒸馏去除多余的脂肪酸和挥发性反应副产物。在没有短程蒸馏的情况下,可以使用常见的酯纯化技术。将反应的酯产物纯化至酸值<1mg KOH/g,优选酸值<0.5mg KOH/g,羟值<10mg KOH/g,优选羟值<5mg KOH/g。

[0103] TMP是三羟甲基丙烷。PG##是丙氧基化甘油酯,其平均丙氧基化程度=##。C8-C10是椰子油的拔顶馏分。C12是月桂酸。Pamolyn是一种商业脂肪酸,油酸含量高,来源于妥尔油。BFT是从可漂白的花式牛脂中提取的油酸。HOSO是高油酸大豆油。SBO是大豆油。EH是2-乙基己酸。C18是异硬脂酸。12-HSA是12-羟基硬脂酸。EG##是乙氧基化甘油酯,其平均乙氧基化程度=##。

[0104] 实施例89-91见图2:进行质子NMR以评估甘油、丙氧基化甘油酯和TMP基础油的氢键强度。质子周围的高电子密度使其与相邻碳原子的键稳定,并与较低ppm值的NMR吸光度相关。连接到C-H系统的电负性基团会降低质子周围的电子密度,并将它们的化学位移增加到更高的ppm值。甘油酯的 α -次甲基和 β -亚甲基质子(见图1)的 ^1H NMR峰(见图3、表2)显示与丙氧基化甘油酯上甘油主链的亚甲基和次甲基质子(见图1)相比位移到较低ppm,表明这些位置的电子密度增加,这与质子的更高稳定性相关。从丙氧基化甘油酯的 ^1H NMR观察到的增加的电子密度是由于丙氧基的醚键的供电子性质。具有较低化学位移的质子预计比它们的高值对应物反应性更小,并且具有更大的热稳定性。TMP由于其固有的热稳定性而没有 β 质子,因此被列为参考。

[0105] 实施例98和103,见图4、表3:进行旋转压力容器氧化试验(RPVOT)以根据ASTM D2272的规定评估天然甘油酯、丙氧基化甘油酯和TMP的热氧化和水解稳定性。基础油中未添加添加剂;然而,天然油会含有天然存在的抗氧化剂。实施例98,粘度等级为68的不饱和丙氧基化甘油酯,其RPVOT寿命为28分钟,而实施例103,粘度等级为58的饱和丙氧基化甘油酯,其RPVOT寿命为31分钟。为了比较,测试了大豆油和菜籽油。与性能最好的天然甘油酯相比,不饱和丙氧基化甘油酯的RPVOT寿命增加了64%,饱和丙氧基化甘油酯增加了82%。出乎意料的是,丙氧基化甘油酯的性能显著超过了TMP三油酸酯的RPVOT寿命。参见Lubrication Science,2015,27(6),p 369。

[0106] 实施例91、92、103、90,见图5、表4:除了热氧化稳定性外,水解稳定性通常被视为酯类基础油的弱点。几种饱和酯基础油的水解稳定性测试(ASTM D2619)数据见表4,见图5。饱和酯用于测定酯的固有稳定性而没有混杂因素(不饱和和二次氧化产物)。丙氧基化甘油酯基础油样品(实施例91和103)显示出比甘油酯(实施例92)和TMP酯(实施例90)更大的抗水解性。水解性降低表明在水、热和催化剂存在下稳定性增加,并得到RPVOT寿命数据的支持。

[0107] 在联合循环机组中,新设计包括单轴上的蒸汽、燃气轮机和发电机。因此,润滑剂需要承受蒸汽(湿)和气体(热)的操作条件。参见Fuels and Lubricants Handbook, pp.582-583。

[0108] 实施例90、92-94:观察到丙氧基化甘油酯和TMP酯相对于甘油酯的熔化焓降低,参见图6、表5、图7、表6和图8、表7。对于图6、表5中的C12酯,实施例94(PG10衍生物)具有最大的熔化焓降低和最低的过冷度。DSC分析在-80℃至40℃的温度范围内进行,循环冷却以及加热速率为5℃/分钟。将每种材料的DSC熔体热分析图整合为温度的函数,并归一化为整体熔化焓以生成百分比固体指数,该指数是Solids@Onset+T柱(columns)中数据的基础。Solids@Onset+5和+10℃下的数据表示从完全固态或结晶状态加热时基础油中固体的百分比。在高于起始温度10℃时,两个甘油酯,实施例92和新戊基多元醇酯(TMP),实施例90,显示出大量的结晶固体,预计会在润滑剂系统中引起问题。与类似的丙氧基化甘油酯相比,甘油和TMP酯都显示出更高的过冷度和更高的熔化焓,参见图7、表6。

[0109] 实施例91、95-98、100、107、109:酯的脂肪酸组分的改变对熔化焓、浊点和倾点具有明显影响,参见图8、表7。形成明确晶体结构的材料在倾点以下目视检查时显得不透明。当在低于其倾点的温度下观察时,较少有序或结构化的材料呈现半透明或透明,并且需要较少的热量来熔化。出乎意料的是,本发明的基础油可以被改性,使得材料的固体结构可以在从不透明结晶固体到透明无定形固体的范围内。这是通过甘油丙氧基化并用单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸(实施例98和100)、低熔点饱和脂肪酸(实施例91)、支链脂肪酸(实施例107)和/或二酸将其酯化来实现的(实施例109)。重要的是要注意,有些应用需要润滑剂和油脂以在寒冷气候下保持透明度。透明固体允许检查涂有油或油脂的物品。众所周知,这对于钢丝绳润滑的应用很有价值,在钢丝绳润滑中,可以检查钢丝是否损坏是至关重要的。此外,在这些应用中,通常希望润滑剂或油脂是环境可接受的润滑剂。

[0110] 实施例90、98-104,见图9、表8:衍生自丙氧基化甘油(PG 10)和全馏分或基本全馏分脂肪酸来源的代表性基础油。所有实施例都具有代表ISO VG 46-68和SAE30中的润滑基础油的倾点和粘度。所有样品均表现出非常高的粘度指数(>180),并且实施例91、98和100在其倾点以下保持透明,如未观察到浊点所示。

[0111] 实施例103,见图10、表9:本发明的基础油的一个迭代(One iteration)。根据OECD 301B测试了实施例103的生物降解性。发现样品表现出“在有氧水性介质中易于生物降解”,在10天窗口结束时生物降解率为61%。

[0112] 实施例103和98,见图11、表10:生物基碳分析。使用ASTM方法D6866-20对实施例103和98进行表征,以测定构成基础油的生物基碳的百分比。生物基碳含量的变化基于烷氧基化程度和脂肪酸碳数。

[0113] 实施例105-109,见图12、表11:利用支链、官能化和二酸物质来改变基础油物理性质的基础油。所有实施例均保持低倾点、代表性粘度和高粘度指数。实施例107-109扩展了潜在的应用范围,因为它们与ISO VG 100和150油相匹配。较高粘度的油将成为润滑脂和齿轮油基础油的主要候选者。

[0114] 实施例103(配制的)见图13、表12:本发明的基础油的一个迭代,实施例103,使用可商购的抗氧化剂、抗腐蚀剂和抗磨剂添加剂包配制,用作涡轮机油和液压/通用拖拉机流体(添加剂包分别由Tiarco Chemical和King Industries提供)。然后使用普通台架试验将基础油的两种配方与Chevron GST(ISO VG 68)以及使用King Industries NA-Lube BL-1208添加剂系统的配制的大豆油和配制的菜籽油进行比较。Chevron GST被列为行业领先的涡轮机油,适用于燃气、蒸汽和水电涡轮机,以及水电设施内的液压控制。

[0115] 实施例110-112,参见图14、表13:乙氧基化甘油酯的性质。其中分子平均具有12个乙氧基的乙氧基化甘油(来自Vantage Oleochemical的EG 12,Lumulse 12)通过方法A与椰子脂肪酸(实施例110)、月桂酸(实施例11)酯化。表13比较了乙氧基化甘油酯和具有类似脂肪酸来源的丙氧基化甘油酯。实施例112是使用方法A生产的丙氧基乙氧基化甘油酯三油酸酯。E0封端的丙氧基化甘油(PG10EGc,来自Carpenter Chemical的Carpel 725)是具有平均10个丙氧基的甘油,其中每个末端丙氧基被一个乙氧基封端(每个分子3个E0)。

[0116] 在不脱离本发明的范围和精神的情况下,所描述的方法和组合物的各种修改和变化对于本领域技术人员来说将是显而易见的。尽管已经结合具体实施方案描述了本发明,但是将理解的是,能够进行进一步的修改,并且所要求保护的本发明不应当不适当地限于此类具体实施方案。实际上,对于本领域技术人员显而易见的用于实施本发明的所述模式的各种修改旨在处于本发明的范围内。本发明旨在覆盖总体上遵循本发明的原理的本发明的任何变化、用途或改变,并且包括与本发明的偏离,此类偏离属于本发明所属领域内的已知惯例实践且可以应用于本文阐述的基本特征。

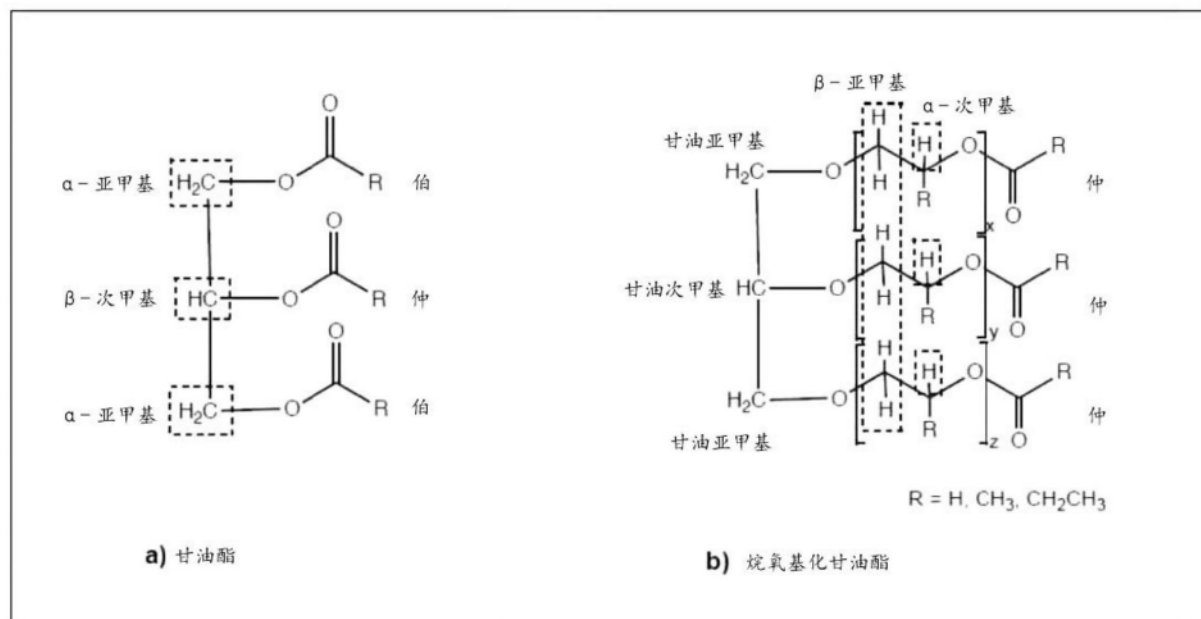


图1

表 1. 本发明实施例的组合物

实施例	甘油	脂肪酸	过冷度 (°C)	熔化焓 (J/g)
89	甘油	C8-C10	29.16	94.61
90	TMP	饱和共混物	16.94	72.97
91	PG10	C8-C10	6.97	10.24
92		C12	28.56	188.80
93	PG03	C12	8.53	74.29
94	PG10	C12	7.79	45.73
95	甘油	Pamolyn	33.83	65.22
96	PG03	Pamolyn	14.05	28.27
97	PG05	Pamolyn	8.72	12.73
98	PG10	Pamolyn	7.55	13.29
99	PG10	BFT	10.22	16.85
100	PG10	油菜籽	9.99	12.52
101	PG10	HOSO	8.31	15.36
102	PG10	SBO	8.77	18.61
103	PG10	椰子	11.4	28.29
104	PG10	椰子 / BFT	10.48	26.91
105	PG10	椰子 +5% EH	11.21	36.65
106	PG10	椰子+5% C18 Iso	13.09	35.28
107	PG10	C18 Iso	8.72	13.79
108	PG10	BFT+33% 12- HSA	19.86	16.87
109	PG10	BFT+16% 癸二酸	5.2	9.998
C1	大豆油		26.77 ^A	65.03
C2	高油酸大豆油		44.39 ^B	72.68
C3	菜籽油		39.63	61.85
C4	椰子油		18.49	103.6
C5	TMP三油酸酯		10.53	30.74

A: 高熔点饱和组分 (较小馏分 (minor fraction)) 的过冷度是 4.78°C.

B: 高熔点饱和组分 (较小馏分) 的过冷度是 18.42°C.

图2

表 2: 天然和合成酯主链的亚甲基和次甲基质子的 ^1H NMR 位移 [ppm]

质子标签	实施例 89	实施例90	质子标签	实施例91
α -亚甲基	4.19	3.99	甘油亚甲基	3.38
β -次甲基	5.24	-	甘油次甲基	5.01

图3

表 3: 纯油和配制的基础油的 RPVOT 数据

实施例	RPVOT [min.]
大豆油 1	17
菜籽油 1	14
TMP 三油酸酯 2	13
98	28
103	31

1. 数据来源于 King Industries

product literature

2. 数据来源于 Lubrication Science,

2015, 27(6), p369

图4

表 4: 饱和酯基础油的水解稳定性 (ASTM D2619) 数据

实施例	92	103	91	90
Cu Panel 的重量变化 (mg/cm ²)	-0.175	-0.017	-0.025	-0.183
Cu Panel 的外观	1b (Shiny)	1b-2a (Shiny)	1b (Shiny*)	1b (Shiny)
H ₂ O 层的总 AV (mg KOH/g)	3.3	0.47	0.76	6.5

* w/ 一些深灰色

图5

表 5: 通过差示扫描量热法分析的 C12 酯的热力学数据

实施例	固体开始 (°C)	完全熔化 (°C)	过冷度 (°C)	固体 %@ 开始 +5C	固体 %@ 开始 +10C	熔化焓 (J/g)
92	21.72	50.28	28.56	100.00	100.00	188.80
93	-14.97	-6.44	8.53	31.04	2.85	74.29
94	-40.7	-32.91	7.79	18.06	3.59	45.73
90	-4.4	12.54	16.94	81.39	46.39	72.97

图6

表 6: 类似的甘油、TMP 和丙氧基化甘油酯的过冷度和熔化焓

实施例	多醇	脂肪酸	过冷度 (°C)	熔化焓 (J/g)
89	甘油	C8-C10	29.16	94.61
91	PG10		6.97	10.24
C4	甘油	椰子	18.49	103.6
90	TMP		16.94	72.97
103	PG10		11.4	28.29
95	甘油	油酸	33.83	65.22
C5	TMP		10.53	30.74
98	PG10		7.55	13.29
C1	甘油	大豆	26.77 ^A	65.03
102	PG10		8.77	18.61
C2	甘油	高油酸 大豆	44.39 ^B	72.68
101	PG10		8.31	15.36
C3	甘油	菜籽油	39.63	61.85
100	PG10		9.99	12.52

A: 高熔点饱和组分 (较小馏分 (minor fraction)) 的过冷度是 4.78°C.

B: 高熔点饱和组分 (较小馏分) 的过冷度是 18.42°C.

图7

表 7: 各种酯的低温性能							
实施例	浊点 [°C]	倾点 [°C]	熔化焓 (J/g)	KV 40 (cSt)	KV 100 (cSt)	VI	透明的
95	-22	-18	65.22	41.83	9.08	207	不透明的
96	-28	-22.5	28.27	47.85	10	202	不透明的
97	-32	-34.5	12.73	54.77	11.04	199	透明的
98	-	-30	13.29	69.06	13.76	207	透明的
额外的透明的酯							
91	-	-40	10.24	44.36	8.77	182	透明的
100	-	-43.5	12.52	65.34	12.78	200	透明的
107	-	-45	13.79	115.18	17.63	169	透明的
109	-	-33	9.998	161.64	26.61	202	透明的

图8

表 8: PG 10- 全馏分脂肪酸酯					
实施例	浊点 [°C]	倾点 [°C]	KV 40 (cSt)	KV 100 (cSt)	VI
98	-	-30	69.06	13.76	207
99	-35	-37.5	68.53	13.44	203
100	-	-43.5	65.34	12.78	200
101	-31	-30	68.35	13.11	197
102	-19	-22.5	59.36	11.93	202
103	-20	-27	55.75	10.58	183
91	-	-40	44.36	8.77	182
104	-35	-37.5	68.53	13.44	203

图9

表 9: 实施例 103 的生物降解数据

时间 (天)	平均降解 (%)
0	0
1	3
4	19
7	47
11	60
14	62
18	71
21	67
25	74
27	73
28	73

图10

表 10: 实施例 98&103 的生物基碳分析

样品	¹⁴ C (Meas.) (pMC)	SD	⁸¹³ C (o/oo VPDB)	¹⁴ C (Corr.) (pMC)	% 生物基碳	SD
实施例98	66.43	0.23	-24.66	66.38	66	1
实施例103	56.65	0.22	-29	57.11	57	1

图11

表 11: PG 10 支链酯、官能化酯和二酸酯

实施例	浊点 [°C]	倾点 [°C]	KV 40 (cSt)	KV 100 (cSt)	VI
105	-12	-31.5	57.94	11.07	187
106	-14	-31.5	61.34	11.57	187
107	-	-45	115.18	17.63	169
108	-38	-36	109.36	18.88	194
109	-	-33	161.64	26.61	202

图12

表 12: 配制的油性能比较

		实施例 103 涡轮机	实施例 103 液压的	C1	C3	Chevron GST
铜腐蚀	ASTM D130	1a	1b	1a	1b	1a
4- 球磨损	ASTM D4172	0.49 mm	0.48 mm	0.50 mm	0.52 mm	0.50 mm
RPVOT	ASTM D2272	1010 min.	910 min.	268 min.	102 min.	1240 min.
4- 球焊接	ASTM D2783	160	-	-	-	126
摩擦系数	ASTM D6425	0.072	-	-	-	0.072
氧化开始 (°C)	ASTM E2009-08	258	-	-	-	249

图13

表 13: 乙氧基化甘油酯的性能

实施例	官能化甘油	脂肪酸	倾点 (°C)	KV40 (cSt)	KV100 (cSt)	VI
110	EG12	椰子	-3	55.2	11.2	201
103	PG10	椰子	-27	55.75	10.58	183
111	EG12	月桂酸	-16.5	52.6	10.6	197
94	PG10	月桂酸	-37.5	56.37	10.79	187
98	PG10	油酸	-39	69.06	13.76	207
112	PG10EGc	油酸	-45	70.86	13.46	196

图14