



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106279568 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610796755.6

C10N 30/06(2006.01)

(22)申请日 2016.08.31

(71)申请人 广州米奇化工有限公司

地址 510000 广东省广州市黄埔区姬堂长庚西街560号102房

(72)发明人 李少林 李建国 谭金平

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 万志香

(51) Int. Cl.

C08F 283/06(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C10M 107/30(2006.01)

C10M 145/00(2006.01)

C10N 30/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

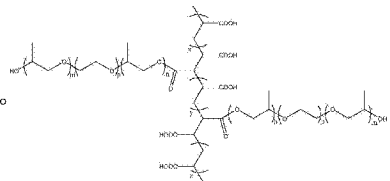
长链醇醚聚羧酸及其制备方法和应用

(57)摘要

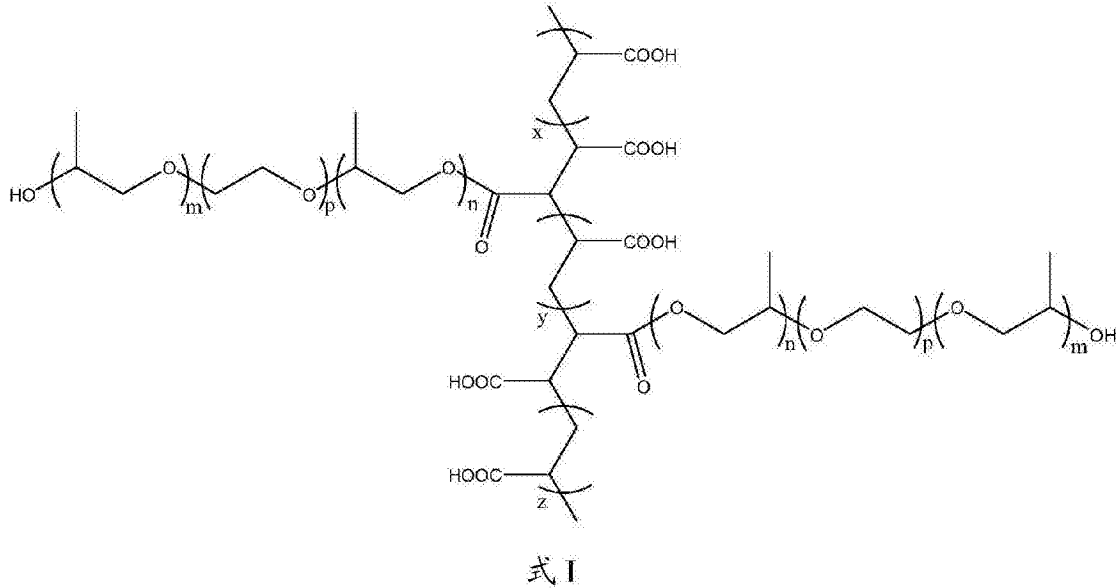
本发明涉及一种长链醇醚聚羧酸及其制备方法和应用。该长链醇醚聚羧酸具有式I所示结构,式I中, $x = 0-10$, $y = 1-10$, $z = 0-10$, $p = 10-40$, $n = 5-25$, $m = 5-25$;所述长链醇醚聚羧酸由以下原料制备而成:EO/PO嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐、丙烯酸、引发剂、链转移剂以及阻聚剂;所述EO/PO嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:0.5~1.5:1.5~4;所述EO/PO嵌段聚醚中,EO:PO的摩尔比为0.2~2:1。本发明的长链醇醚聚羧酸可作为极压润滑剂使用,具有杰出的水性润滑性和减摩性能,且安全环保,与乳化油、乳化切削油具有极佳的配伍性与相容性,不粘屑,

CN 106279568 A

易清洗。



1. 一种长链醇醚聚羧酸,其特征在于,具有式I所示结构:



式I中, $x=0-10$, $y=1-10$, $z=0-10$, $p=10-40$, $n=5-25$, $m=5-25$;

所述长链醇醚聚羧酸由以下原料制备而成:EO/PO嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐、丙烯酸、引发剂、链转移剂以及阻聚剂;

所述EO/PO嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:0.5~1.5:1.5~4;

所述EO/PO嵌段聚醚中,EO:PO的摩尔比为0.2~2:1。

2. 根据权利要求1所述的长链醇醚聚羧酸,其特征在于,所述EO/PO嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:0.8~1.2:2~3。

3. 根据权利要求1或2所述的长链醇醚聚羧酸,其特征在于,所述EO/PO嵌段聚醚中,EO:PO的摩尔比为0.5~1.5:1。

4. 根据权利要求1或2所述的长链醇醚聚羧酸,其特征在于,所述引发剂为过氧化苯甲酰,用量为原料总重量的0.05-0.8%。

5. 根据权利要求1或2所述的长链醇醚聚羧酸,其特征在于,所述链转移剂为巯基乙酸或巯基丙酸,用量为原料总重量的0.05-0.8%。

6. 根据权利要求1或2所述的长链醇醚聚羧酸,其特征在于,所述阻聚剂为对苯二酚或对羟基苯甲醚,用量为原料总重量的0.05-0.8%。

7. 根据权利要求1或2所述的长链醇醚聚羧酸,其特征在于,所述长链醇醚聚羧酸在40℃的运动粘度为500-1500厘斯。

8. 一种权利要求1-7任一项所述的长链醇醚聚羧酸的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

酯化反应:顺丁烯二酸酐和EO/PO嵌段聚醚反应得长链酯化物,反应温度为40-120℃,反应时间为0.5-6小时;

聚合反应:将长链酯化物升温至60-150℃,加入引发剂和链转移剂,再滴加丙烯酸,保温反应0.5-10小时;

终止反应:维持聚合反应时的温度抽真空除味1-2小时,加入阻聚剂,得到所述长链醇醚聚羧酸。

9. 根据权利要求8所述的长链醇醚聚羧酸的制备方法,其特征在于,所述酯化反应的反应温度为65-75℃,反应时间为1-3小时;所述聚合反应的反应温度为85-95℃,反应时间为2-3小时。

10. 权利要求1-7任一项所述的长链醇醚聚羧酸在制备极压润滑剂中的应用。

长链醇醚聚羧酸及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑剂领域,特别是涉及一种长链醇醚聚羧酸及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着现代机械设备向高速、高载荷、高温等方向的发展,设备的润滑状况变得越来越苛刻;当机械设备在高负荷、高转速的条件下,传统润滑剂形成的薄膜将会被破坏,不再起到保护金属表面的作用,接触面会出现擦伤、甚至烧结的情况,此时就需要一种耐极压的润滑剂来提高各部件的抗磨损能力。

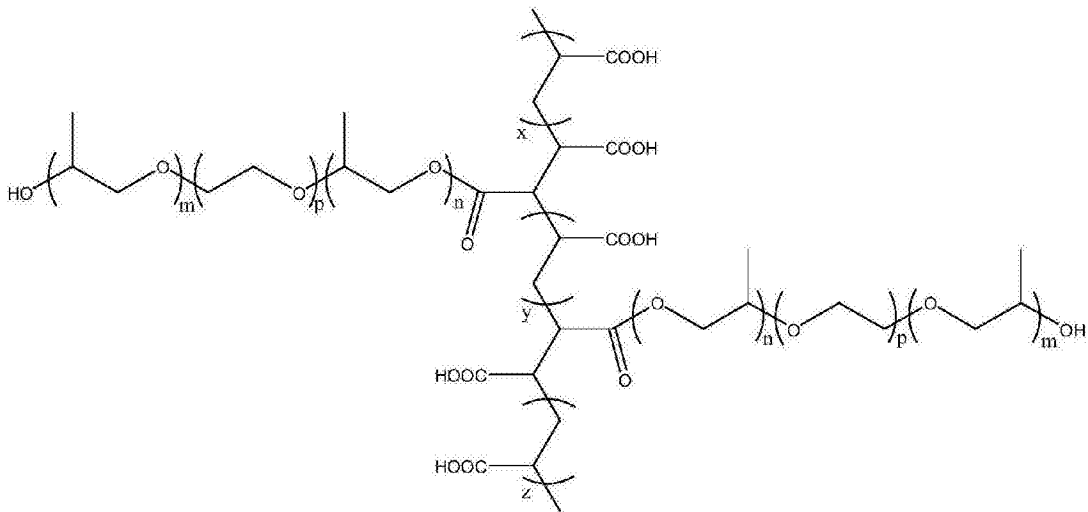
[0003] 现常用极压润滑剂有:氯化石蜡、磷酸酯、聚酯类。由于氯化石蜡中氯离子的解析,腐蚀加剧,逐步被淘汰。磷酸酯由于磷排放的富营养化问题,也逐步被禁用。普通聚酯类润滑剂由于酯键易水解,使用寿命较短,并且属于油性极压润滑剂。

发明内容

[0004] 基于此,本发明提供了一种长链醇醚聚羧酸,作为一种水性极压润滑剂,具有杰出的水性润滑性和减摩性能。

[0005] 具体技术方案如下。

[0006] 一种长链醇醚聚羧酸,具有式I所示结构:



式 I

[0008]

[0009] 式I中, $x=0-10$, $y=1-10$, $z=0-10$, $p=10-40$, $n=5-25$, $m=5-25$;

[0010] 所述长链醇醚聚羧酸由以下原料制备而成:E0/P0嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐、丙烯酸、引发剂、链转移剂以及阻聚剂;

[0011] 所述E0/P0嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:0.5~1.5:1.5~4;

[0012] 所述E0/P0嵌段聚醚中,E0:P0的摩尔比为0.2~2:1。

[0013] 在其中一些实施例中,所述E0/P0嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:

0.8~1.2:2~3。

[0014] 在其中一些实施例中,所述E0/P0嵌段聚醚中,E0:P0的摩尔比为0.5~1.5:1。

[0015] 在其中一些实施例中,所述E0/P0嵌段聚醚为反式嵌段聚醚。

[0016] 在其中一些实施例中,所述引发剂为过氧化苯甲酰,用量为原料总重量的0.05-0.8%。

[0017] 在其中一些实施例中,所述引发剂的用量为原料总重量的0.18-0.25%。

[0018] 在其中一些实施例中,所述链转移剂为巯基乙酸或巯基丙酸,用量为原料总重量的0.05-0.8%。

[0019] 在其中一些实施例中,所述链转移剂的用量为原料总重量的0.08-0.15%。

[0020] 在其中一些实施例中,所述阻聚剂为对苯二酚或对羟基苯甲醚,用量为原料总重量的0.05-0.8%。

[0021] 在其中一些实施例中,所述阻聚剂的用量为原料总重量的0.08-0.15%。

[0022] 在其中一些实施例中,所述长链醇醚聚羧酸在40℃的运动粘度为500-1500厘斯。

[0023] 本发明还提供了一种上述长链醇醚聚羧酸的制备方法。

[0024] 具体技术方案如下:

[0025] 一种长链醇醚聚羧酸的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 酯化反应:顺丁烯二酸酐和E0/P0嵌段聚醚反应得长链酯化物,反应温度为40-120℃,反应时间为0.5-6小时;

[0027] 聚合反应:将长链酯化物升温至60-150℃,加入引发剂和链转移剂,再滴加丙烯酸,保温反应0.5-10小时;

[0028] 终止反应:维持聚合反应时的温度抽真空除味1-2小时,加入阻聚剂,得到所述长链醇醚聚羧酸。

[0029] 在其中一些实施例中,所述酯化反应的反应温度为65-75℃,反应时间为1-3小时。

[0030] 在其中一些实施例中,所述聚合反应的反应温度为85-95℃,反应时间为2-5小时。

[0031] 在其中一些实施例中,所述酯化反应的反应温度为65-75℃,反应时间为1-3小时;所述聚合反应的反应温度为85-95℃,反应时间为2-3小时。

[0032] 本发明还提供了上述长链醇醚聚羧酸的应用。

[0033] 具体技术方案如下:

[0034] 上述长链醇醚聚羧酸在制备极压润滑剂中的应用。

[0035] 本发明的长链醇醚聚羧酸及其制备方法和应用具有以下优点和有益效果:

[0036] 1、本发明长链醇醚聚羧酸可作为极压润滑剂应用,具有杰出的水性润滑性和减摩性能,具有优异的四球检测性能,PB值超过130公斤力。

[0037] 2、本发明的长链醇醚聚羧酸型极压润滑剂安全环保,不含硫、磷、氯、硼、铅、锌等毒性元素,绿色环保,无污染,且无刺激性气味,施工现场更易接受。

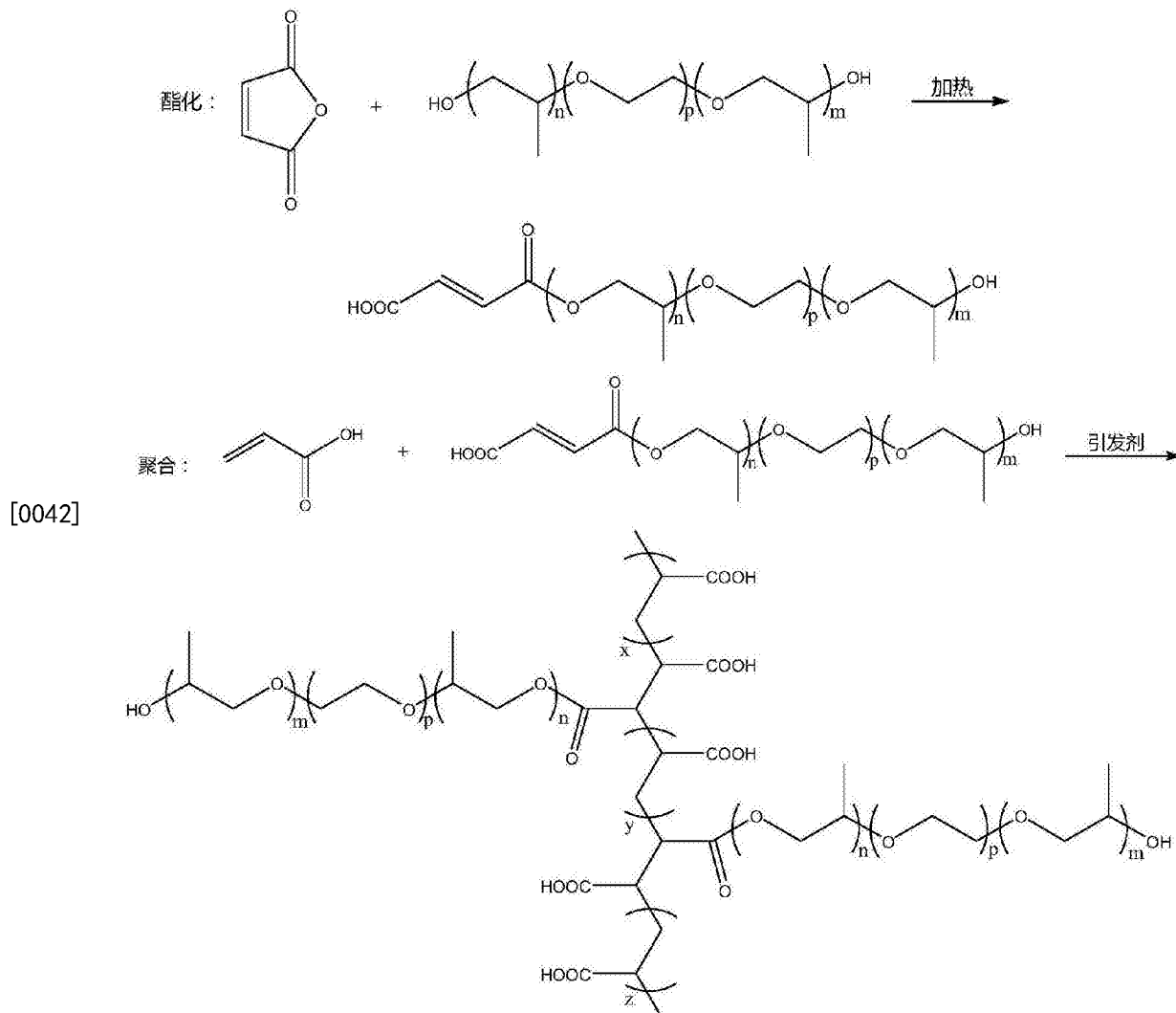
[0038] 3、本发明的长链醇醚聚羧酸型极压润滑剂与乳化油、乳化切削油具有极佳的配伍性与相容性;使用本发明的长链醇醚聚羧酸调配的乳化油,表现出极低的泡沫倾向,不粘屑,易清洗,既可满足清洗性能,又可适应低泡加工场合的要求。

[0039] 4、本发明的长链醇醚聚羧酸制备方法简单,适于工业化生产。

具体实施方式

[0040] 以下通过具体实施例对本发明的长链醇醚聚羧酸及其制备方法和应用作进一步详细的说明。

[0041] 本发明的长链醇醚聚羧酸的反应式如下：



[0043] 其中, $x=0-10$, $y=1-10$, $z=0-10$, $p=10-40$, $n=5-25$, $m=5-25$;

[0044] 实施例1

[0045] 本实施例的长链醇醚聚羧酸由以下方法制备得到：

[0046] 将1740 (E0/P0反式嵌段聚醚 (E0:P0=2:3)) 530克 (0.2mol) 升温至65℃, 1小时内分批加入顺丁烯二酸酐19.6克 (0.2mol), 加完后保温反应2小时; 升温到85℃, 加入过氧化苯甲酰1.2克, 巯基丙酸0.6克, 3小时滴完丙烯酸28.8克 (0.4mol), 保温反应3小时; 真空除味1.5小时; 加入对苯二酚0.6克, 降温出料, 即得所述长链醇醚聚羧酸。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例的长链醇醚聚羧酸由以下方法制备得到：

[0049] 将1740 (E0/P0反式嵌段聚醚 (E0:P0=2:3)) 530克 (0.2mol) 升温至75℃, 1小时内分批加顺丁烯二酸酐19.6克 (0.2mol), 加完后保温反应1小时; 升温到95℃, 加入过氧化苯

甲酰1.2克, 巯基丙酸0.6克; 3小时滴完丙烯酸28.8克(0.4mol), 保温反应2小时; 真空除味1小时; 加入对苯二酚0.6克, 降温出料, 即得所述长链醇醚聚羧酸。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例的长链醇醚聚羧酸由以下方法制备得到:

[0052] 将1740(E0/P0反式嵌段聚醚(E0:P0=2:3))530克(0.2mol)升温至65℃, 1小时内分批加顺丁烯二酸酐19.6克(0.2mol), 加完后保温反应3小时; 升温到85℃, 加入过氧化苯甲酰1.2克, 巯基丙酸0.6克; 2.5小时滴完丙烯酸28.8克(0.4mol), 保温反应3小时; 真空除味1小时; 加入对苯二酚0.6克, 降温出料, 即得所述长链醇醚聚羧酸。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例的长链醇醚聚羧酸由以下方法制备得到:

[0055] 将1740(E0/P0反式嵌段聚醚(E0:P0=2:3))530克(0.2mol)升温至75℃, 1小时内分批加顺丁烯二酸酐19.6克(0.2mol), 加完后保温反应1小时; 升温到95℃, 加入过氧化苯甲酰1.2克, 巯基丙酸0.6克; 4小时滴完丙烯酸28.8克(0.4mol), 保温反应2小时; 真空除味2小时; 加入对苯二酚0.6克, 降温出料, 即得所述长链醇醚聚羧酸。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例的长链醇醚聚羧酸由以下方法制备得到:

[0058] 将1740(E0/P0反式嵌段聚醚(E0:P0=2:3))530克(0.2mol)升温至65℃, 1小时内分批加顺丁烯二酸酐19.6克(0.2mol), 加完后保温反应1小时; 升温到85℃, 加入过氧化苯甲酰1.2克, 巯基丙酸0.6克; 三小时滴完丙烯酸36克(0.5mol), 保温反应2小时; 真空除味1小时; 加入对苯二酚0.6克, 降温出料, 即得所述长链醇醚聚羧酸。

[0059] 实施例6

[0060] 本实施例的长链醇醚聚羧酸由以下方法制备得到:

[0061] 将1740(E0/P0反式嵌段聚醚(E0:P0=2:3))530克(0.2mol)升温至70℃, 1小时内分批加顺丁烯二酸酐19.6克(0.2mol), 加完后保温反应1小时; 升温到90℃, 加入过氧化苯甲酰1.2克, 巯基丙酸0.6克; 4小时滴完丙烯酸43.2克(0.6mol), 保温反应2小时; 真空除味1小时; 加入对苯二酚0.6克, 降温出料, 即得所述长链醇醚聚羧酸。

[0062] 对比例1

[0063] 本对比例的长链醇醚聚羧酸的制备方法基本同实施例1, 区别在于, 所用聚醚为PEG-2000(聚氧乙烯醚)。

[0064] 对比例2

[0065] 本对比例的长链醇醚聚羧酸的制备方法基本同实施例1, 区别在于, 所用聚醚为L-63(丙二醇嵌段聚醚)。

[0066] 对比例3

[0067] 本对比例的长链醇醚聚羧酸的制备方法基本同实施例1, 区别在于, E0/P0反式嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:1.5:5。

[0068] 对比例4

[0069] 本对比例的长链醇醚聚羧酸的制备方法基本同实施例1, 区别在于, E0/P0反式嵌段聚醚、顺丁烯二酸酐和丙烯酸的摩尔比为1:2:4。

[0070] 实施例1-6、对比例1-4制备得到的长链醇醚聚羧酸的性能测试结果如表1所示:

[0071] 表1长链醇醚聚羧酸的性能测试结果

| | 醇醚 | 泡沫 | 粘度 (m m ² / s) | 酸值 (mgKOH/g) | 皂化值 (mgKOH/g) | 浊点 (℃) |
|-------|----------|----|---------------------------------|---------------------|----------------------|-----------|
| 实施例 1 | 1740 | 易消 | 903 | 52.3 | 67.5 | 47 |
| 实施例 2 | 1740 | 易消 | 912 | 53.4 | 68.2 | 47 |
| 实施例 3 | 1740 | 易消 | 910 | 51.8 | 66.9 | 47 |
| 实施例 4 | 1740 | 易消 | 906 | 52.9 | 67.8 | 47 |
| 实施例 5 | 1740 | 易消 | 1021 | 57.7 | 73.5 | 48 |
| 实施例 6 | 1740 | 易消 | 1204 | 67.9 | 80.9 | 48 |
| 对比例 1 | PEG-2000 | 易消 | 610.9 | 87.6 | 108 | 固体 |
| 对比例 2 | L-63 | 易消 | 727 | 70.1 | 110.0 | 24 |
| 对比例 3 | 1740 | 难消 | 1631 | 92.3 | 115.2 | 53 |
| 对比例 4 | 1740 | 难消 | 1522 | 90.6 | 110.4 | 52 |

[0073] 注：表中的粘度为40℃的运动粘度。

[0074] 从上表结果可以看出：酯化温度在65-75℃产品指标变化不大，聚合温度在85-95℃产品指标变化不大，滴加时间在2-4小时产品指标变化不大，优选的工艺条件基本稳定。产品的性能受原料醇醚的种类与原料配比的影响较大，实施例1-6制备得到的长链醇醚聚羧酸的各种物理性能优良，而对比例1的长链醇醚聚羧酸完全水溶性且润滑性能差，且是固体，使用不方便；对比例2的长链醇醚聚羧酸的浊点太低，不适合正常条件下的工作温度；对比例3、4粘度大，泡沫难消，且刀具粘屑。

[0075] 实施例7攻丝扭矩测试实验

[0076] 测试方法如下：将实施例1-6、对比例1-2的长链醇醚聚羧酸以及JV-938分别按配方比例调配好全合成切削液小样，然后配制10%的工作液。用配制好的工作液做7075铝的攻丝扭矩数据。测试条件为转速1500rpm，扭力300Ncm，攻牙深度8mm。配方比例如表2所示：

[0077] 表2切削液配方

| 组分 | wt% |
|--------------------------------------|--------|
| 实施例 1-6、对比例 1-2 的长链醇醚聚羧酸 或 JV-938 | 4 |
| TEA | 19 |
| ANTA-CAR 210MT | 17 |
| FUNTAG CU250 | 1 |
| Busan 77 | 0.7 |
| 1740 | 12 |
| H ₂ O | To 100 |

[0078]

[0079]

注:TEA:三乙醇胺,可由陶氏化学获得;

[0080]

ANTA-CAR 210MT:三元羧酸胺型防锈剂,米奇自有产品;

[0081]

FUNTAG CU250:水溶性苯三唑衍生物,米奇自有产品;

[0082]

Busan 77:聚季铵盐类沉降剂,可由巴克曼公司获得;

[0083]

1740:反式嵌段聚醚,可由巴斯夫获得。

[0084]

测试结果见表3:

[0085]

表3攻丝扭矩测试实验结果

| 测试样品 | 最大扭矩 (Ncm) | 平均扭矩 (Ncm) |
|--------|------------|------------|
| 实施例 1 | 130 | 109 |
| 实施例 2 | 130 | 110 |
| 实施例 3 | 129 | 109 |
| 实施例 4 | 128 | 108 |
| 实施例 5 | 125 | 106 |
| 实施例 6 | 130 | 110 |
| 对比例 1 | 155 | 135 |
| 对比例 2 | 143 | 123 |
| 对比例 3 | 138 | 116 |
| 对比例 4 | 136 | 115 |
| JV-938 | 135 | 114 |

[0086]

[0087]

[0088] 本测试所用工件为常用铝材的代表型号,现场加工中本发明的长链醇醚聚羧酸也可作为极压润滑剂适用于其它型号的工件。

[0089] 本测试的加工方法主要是钻孔和攻螺纹,同样地,现场中,本发明的长链醇醚聚羧酸也可作为极压润滑剂适用于研磨、深拉、切削等加工方式。由于攻丝扭矩测试主要得出的是加工时需要的最大扭矩(即消耗掉的最大力值)和平均扭矩(即消耗掉的力值),所以加工的最大扭矩和平均扭矩越小,代表该添加剂的润滑极压性越好。

[0090] 从以上结果可以看出,本发明的长链醇醚聚羧酸具有良好的极压润滑性。

[0091] 实施例8四球测试实验

[0092] 测试方法如下:先将实施例1-6、对比例1-2的长链醇醚聚羧酸以及JV-938与基础油按比例充分混合后配制10%工作液。用配制好的工作液做四球最大无卡咬负荷PB(GB/T 3142-82)与长时间摩擦实验(SH/T 0189-92)。

[0093] GB/T 3142-82的条件如下:时间10秒;转速1450转/分;温度 $27 \pm 8^\circ\text{C}$,锁紧 $68 \pm 7\text{N} \cdot \text{m}$ 。

[0094] SH/T 0189-92的条件如下:时间60分钟;转速1200转/分;温度 $27 \pm 8^\circ\text{C}$;载荷:20kg;锁紧 $68 \pm 7\text{N} \cdot \text{m}$ 。

[0095] 配方比例如表4所示:

[0096] 表4切削液配方

| 组分 | wt% |
|----------------------------------|--------|
| 实施例 1-6、对比例 1-2 的长链醇醚聚羧酸或 JV-938 | 4 |
| TEA | 13 |
| ANTA-CAR 210MT | 20 |
| FUNTAG CU250 | 3 |
| Busan 77 | 1.5 |
| 1740 | 26 |
| H ₂ O | To 100 |

[0098] 注:TEA:三乙醇胺,可由陶氏化学获得。

[0099] ANTA-CAR 210MT:三元羧酸胺型防锈剂,米奇自有产品。

[0100] FUNTAG CU250:水溶性苯三唑衍生物,米奇自有产品。

[0101] Busan 77:聚季铵盐类沉降剂,可由巴克曼公司获得。

[0102] 1740:反式嵌段聚醚,可由巴斯夫获得。

[0103] 测试结果见表5:

[0104] 表5四球测试实验结果

| 测试样品 | PB 值 | 磨斑 D/mm | 摩擦系数 μ |
|--------------|------|---------|------------|
| 实施例 1 | 130 | 0.626 | 0.079 |
| 实施例 2 | 129 | 0.625 | 0.078 |
| 实施例 3 | 130 | 0.625 | 0.079 |
| [0105] 实施例 4 | 129 | 0.626 | 0.078 |
| 实施例 5 | 132 | 0.613 | 0.075 |
| 实施例 6 | 135 | 0.601 | 0.071 |
| 对比例 1 | 110 | 0.812 | 0.098 |
| 对比例 2 | 115 | 0.713 | 0.092 |
| 对比例 3 | 120 | 0.652 | 0.091 |
| [0106] 对比例 4 | 123 | 0.645 | 0.090 |
| JV-938 | 128 | 0.637 | 0.085 |

[0107] 在四球实验测试中,在一定温度、转速下,最大无卡咬负荷PB值,表示的是钢球在润滑状态不发生卡咬的最大负荷,PB值越高,说明润滑剂的润滑性能越好。磨斑直径D值,表示的是承重钢球面因摩擦导致磨损斑痕直径的大小,D值越小,说明润滑剂的抗磨能力、润滑性能越好。

[0108] 从以上结果可以看出本发明的长链醇醚聚羧酸具有良好的极压润滑性。

[0109] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0110] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。