

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02809247.3

[51] Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 101/02 (2006.01)

C10M 107/08 (2006.01)

C10M 133/52 (2006.01)

C10M 133/56 (2006.01)

C10M 137/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1271186C

[51] Int. Cl. (续)

C10M 137/08 (2006.01)

C10M 137/10 (2006.01)

C10M 137/06 (2006.01)

C10M 159/04 (2006.01)

C10M 139/06 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 40/26 (2006.01)

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02809247.3

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 1 [33] US [31] 09/847,015

[86] 国际申请 PCT/US2002/010843 2002.4.5

[87] 国际公布 WO2002/088284 英 2002.11.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.31

[71] 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 R·J·哈特利 S·雷

W·H·斯托弗

审查员 宋 岩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

小型发动机润滑油的燃烧改进添加剂

[57] 摘要

公开了新的硼酸化的烃基琥珀酰亚胺分散剂与磷酸盐或亚磷酸盐化合物的反应产物，其为用于双冲程和小型四冲程发动机润滑油中的高效燃烧改进剂添加剂。

1. 一种双冲程润滑油组合物，其在 100℃时的运动粘度至少为 6.5 mm²/s，其包括如下物质的混合物：

(a) 3-50wt%的 Mn 为 300-1500 的聚丁烯聚合物；

(b) 2-45wt%的沸点最高 380℃的常规液态脂族烃溶剂；

(c) 0.1-10.0wt%的燃烧改进添加剂，其为如下物质的反应产物：

(1) 硼酸化的含氮润滑油分散剂，和

(2) 选自如下物质的磷化合物：

(i) 二烷基二硫代磷酸锌，

(ii) 通式为 (RX)₂P(:X)XH 的酸式磷酸酯，其中 R 为 H 或 C₃-C₂₀ 烷基，至少一个 R 为烷基，X 为 O 或 S，

(iii) (ii) 的酸式磷酸酯的胺盐，其中胺为 C₃-C₂₀ 的脂族或芳族伯胺或仲胺，和

(iv) 通式为 P(OR')₃ 的亚磷酸酯，其中 X' 为 H 或烷基，至少一个 X' 为烷基，所述烷基为 C₁-C₂₀ 脂族烷基、芳族烷基或烷基芳族烷基；

(d) 20-94.9wt%的具有润滑粘度的矿物或合成油；和

(e) 0-20wt%的双冲程润滑油添加剂的添加剂包，这类添加剂不同于聚丁烯聚合物，其存在量应提供其正常的附带功能，并使双冲程润滑油组合物符合双冲程润滑油组合物的工业标准。

2. 权利要求 1 的组合物，其中燃烧改进添加剂为硼酸化的聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂的反应产物，其中聚异丁烯基的 Mn 为 450-2,500。

3. 权利要求 1 的组合物，其中燃烧改进添加剂为二烷基二硫代磷酸锌的反应产物。

4. 权利要求 1 的组合物，其中 (a) 组分的 Mn 为 400-1,300。

5. 权利要求 1 的组合物，其中 (e) 组分的存在量为 0.5-7.0wt%。

6. 一种燃烧改进添加剂，其为如下物质的反应产物：

(1) 硼酸化的含氮润滑油分散剂，和

(2) 选自如下物质的磷化合物:

(i) 二烷基二硫代磷酸锌,

(ii) 通式为 $(\text{RX})_2\text{P}(\text{:X})\text{XH}$ 的酸式磷酸酯, 其中 R 为 H 或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷基, 至少一个 R 为烷基, X 为 O 或 S,

(iii) (ii) 的酸式磷酸酯的胺盐, 其中胺为 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 的脂族或芳族伯胺或仲胺, 和

(iv) 通式为 $\text{P}(\text{OX}')_3$ 的亚磷酸酯, 其中 X' 为 H 或烷基, 至少一个 X' 为烷基, 所述烷基为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族烷基、芳族烷基或烷基芳族烷基。

7. 权利要求 6 的添加剂, 其中分散剂为硼酸化的聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂, 其中聚异丁烯基的 Mn 为 450-2,500。

8. 权利要求 6 的添加剂, 其中分散剂含有 0.1-5.0wt% 的硼。

9. 权利要求 6 的添加剂, 其中磷化合物为二烷基二硫代磷酸锌。

10. 权利要求 9 的添加剂, 其中二烷基二硫代磷酸锌由 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 脂族醇制备。

11. 一种润滑油组合物, 其适用于润滑双冲程发动机和 3-25 马力的小型四冲程发动机, 所述组合物在 100°C 时的运动粘度至少为 $6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$, 其包括如下物质的混合物:

(a) 3-50wt% 的 Mn 为 300-1500 的聚丁烯聚合物;

(b) 2-15wt% 的沸点最高 380°C 的常规液态脂族烃溶剂;

(c) 0.1-10wt% 的燃烧改进添加剂, 其为如下物质的反应产物:

(1) 硼酸化的含氮润滑油分散剂, 和

(2) 选自如下物质的磷化合物:

(i) 二烷基二硫代磷酸锌,

(ii) 通式为 $(\text{RX})_2\text{P}(\text{:X})\text{XH}$ 的酸式磷酸酯, 其中 R 为 H 或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷基, 至少一个 R 为烷基, X 为 O 或 S,

(iii) (ii) 的酸式磷酸酯的胺盐, 其中胺为 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 的脂族或芳族伯胺或仲胺, 和

(iv) 通式为 $\text{P}(\text{OX}')_3$ 的亚磷酸酯, 其中 X' 为 H 或烷基, 至少一个 X' 为烷基, 所述烷基为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族烷基、芳族烷基或烷基芳族烷基;

(d) 20-94.9wt%的具有润滑粘度的矿物或合成油；和

(e) 0-20wt%的双冲程润滑油添加剂的添加剂包，这类添加剂不同于聚丁烯聚合物，其存在量应提供其正常的附带功能，并使双冲程润滑油组合物符合双冲程润滑油组合物的工业标准。

12. 权利要求 11 的组合物，其中燃烧改进添加剂为硼酸化的聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂的反应产物，其中聚异丁烯基的 Mn 为 450-2,500。

13. 权利要求 11 的组合物，其中磷化合物为二烷基二硫代磷酸锌。

14. 一种润滑油组合物，包括润滑粘度油和权利要求 6 的燃烧改进改进添加剂。

小型发动机润滑油的燃烧改进添加剂

本发明涉及新的燃烧改进剂添加剂以及可用于润滑小型发动机的含有这类添加剂的润滑油组合物。更具体地本发明涉及双冲程油，其特征在于含有燃烧改进剂，从而提供一种油，对于以汽油为燃料的双冲程发动机而言，这种油能够缩小燃烧室和减少活塞沉积物，所述双冲程发动机如舷外马达、摩托车发动机、机动脚踏两用车发动机、雪上汽车发动机、割草机发动机等。所述双冲程循环的汽油发动机现在有的低于 50 cc 的发动机至超过 500 cc 的更高性能的发动机，通常范围为 50-3000 cc。这种高性能发动机的开发产生了对新的双冲程油的标准和测试程序的需要。

双冲程发动机通过混合燃料和润滑油并使混合组合物通过发动机而进行润滑，或者通过将润滑油注入发动机气缸或曲柄轴箱内而润滑。与燃料兼容的各种类型的双冲程油已经在本领域中进行了描述。为了使油通过工业标准测试从而可用于双冲程发动机，这种油通常含有多种添加剂组分。

本发明进一步涉及适用于润滑双冲程发动机和小型四冲程发动机即约 3-25 马力的四冲程发动机的通用油，其含有新的燃烧改进剂添加剂。

本发明以如下发现为基础：硼酸化的含氮润滑油分散剂与确定的磷化合物的反应产物可用作双冲程或小型四冲程发动机油的高效燃烧改进添加剂。

因此，在本发明的一种实施方案中，发现了一种在 100℃ 时运动粘度至少为 $6.5\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt) 的双冲程润滑油组合物，其包括如下物质的混合物：

(a) 3-50wt% 的聚丁烯聚合物，其为数均分子量为约 300-1500 的聚丁烯、聚异丁烯或聚丁烯和聚异丁烯的混合物；

- (b) 2-45wt%的沸点最高 380℃的常规液态烃溶剂;
- (c) 0.1-10wt%的燃烧改进添加剂, 其为如下物质的反应产物:
 - (1) 硼酸化的含氮润滑油分散剂, 和
 - (2) 选自如下物质的磷化合物:
 - (i) 二烷基二硫代磷酸锌,
 - (ii) 通式为 $(\text{RX})_2\text{P}(\text{:X})\text{XH}$ 的酸式磷酸酯, 其中 R 为 H 或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烃基, 至少一个 R 为烃基, X 可以为 O 或 S,
 - (iii) (ii) 的酸式磷酸酯的胺盐, 其中胺为 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 的脂族或芳族伯胺或仲胺, 和
 - (iv) 通式为 $\text{P}(\text{OX}')_3$ 的亚磷酸酯, 其中 X' 为 H 或烃基, 至少一个 X' 为烃基, 所述烃基为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族烃基、芳族烃基或烷基芳族烃基;
- (d) 20-94.9wt%的具有润滑粘度的矿物或合成油; 和
- (e) 0-20wt%的双冲程润滑油添加剂的添加剂包, 这类添加剂不同于聚丁烯聚合物, 其存在量应提供其正常的附带功能, 并符合双冲程润滑油组合物的工业标准。

所有的百分比均为基于活性组分的重量百分比, 以完全配制好的润滑油组合物的重量为基准。

优选用于本发明润滑油组合物中的聚丁烯混合物为聚-n-丁烯和聚异丁烯的混合物, 该混合物通常由 C_4 烯烃的聚合反应得到, 并且通常具有数均分子量为约 300 至 1500, 其中数均分子量为约 400-1300 的聚异丁烯或聚丁烯是特别优选的, 最优选的是数均分子量为约 950 的聚丁烯和聚异丁烯的混合物。数均分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱法进行测量。由 100%聚异丁烯或 100%聚-n-丁烯组成的聚合物也在本发明的范围内, 并且在术语“聚丁烯聚合物”的含义范围内。

一种优选的聚丁烯聚合物为由 C_4 烯烃炼厂物流制备的聚丁烯和聚异丁烯的混合物, 所述炼厂物流含有约 6-50wt%异丁烯, 其余为 2-丁烯(顺式-和反式-)、1-丁烯以及少于 1wt%的丁二烯的混合物。具体地, 优选的聚合物由一种 C_4 物流制备, 该 C_4 物流由 6-45wt%的异丁烯、25-35wt%的丁烷和 15-50wt%的 1-和 2-丁烯组成。所述聚合物通过

Lewis 酸催化作用制备。

用于本发明的溶剂通常可以表征为在大气压下其沸点不超过约 380℃ 的正常液态石油或合成烃溶剂。这种溶剂还必须具有在约 60-120℃ 范围内的闪点，从而使本发明的双冲程油的闪点超过 70℃。典型的例子包括煤油、加氢处理的煤油、中间馏分燃料、异链烷烃溶剂和脂族环烷烃溶剂、二聚物、丙烯、丁烯和类似烯烃的较高级低聚物以及链烷烃和芳烃溶剂及其混合物。这种溶剂可能含有不同于碳和氢的官能团，前提条件是这种基团不会对双冲程油的性能具有负面影响。优选的是由 ExxonMobil Chemical Company 出售的“Exxsol D80”即沸点范围为约 91.1-113.9℃ 的环烷烃类溶剂。在本发明的双冲程油中优选采用 5-40wt%，更优选为 10-40wt% 的溶剂或溶剂混合物。

本发明的双冲程油的第三种组分为燃烧改进剂添加剂，其存在量可以为 0.1-10wt%，优选为 0.5-2.5wt%，更优选为 0.75-2.0wt%。

所述燃烧改进剂添加剂为硼酸化的含氮润滑油分散剂和一些油溶性磷化合物的反应产物，其中所述硼酸化含氮润滑油分散剂含有约 0.1-5.0wt% 的硼。

所述含氮润滑油分散剂包括油溶性聚合烃骨架，该聚合烃骨架具有能够与所要分散的颗粒相联的官能团。通常这种分散剂包括胺、或酰胺、通常通过桥基团与聚合物骨架相连的部分。所述分散剂可以选自油溶性盐、氨基酯、酰胺、酰亚胺、长链烃取代的单和二羧酸或其酸酐的噁唑啉、具有与之直接相连的多胺的长链脂族烃、以及通过缩合长链取代的酚与甲醛而形成的 Mannich 缩合产物、以及聚亚烷基多胺、Koch 反应产物。

油溶性聚合烃骨架通常为烯烃聚合物，特别是包含主要摩尔量(即大于 50 摩尔%)的 C_2 - C_{18} 烯烃(例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、辛烯-1、苯乙烯)的聚合物，并且通常为 C_2 - C_5 烯烃的聚合物。所述油溶性聚合烃骨架可以为均聚物(例如聚丙烯或聚异丁烯)或两种或多种这类烯烃的共聚物(例如乙烯和 α -烯烃如丙烯和丁烯的共聚物或两种不同 α -烯烃的共聚物)。其它共聚物包括那些其中有较低摩尔量如

1-10 摩尔%的共聚物单体为 α - ω -二烯如 C_3 - C_{22} 非共轭二烯的共聚物(例如异丁烯和丁二烯的共聚物, 或者乙烯、丙烯和 1,4-己二烯或 5-亚乙基-2-降冰片烯的共聚物)。如 EP-A-490454 所述, 也可以应用通常 $\overline{M}_n$ 为 700-5000 的无规丙烯低聚物、以及杂聚物如聚环氧化物。

一类优选的烯烃聚合物为聚丁烯, 具体为聚异丁烯(PIB)或聚-n-丁烯, 例如可以由 C_4 炼厂物流的聚合反应而制备。另一类优选的烯烃聚合物为乙烯 α -烯烃(EAO)共聚物或 α -烯烃均聚物和共聚物, 例如可以应用在每种情况下均具有高的(例如>30%)终端亚乙烯基不饱和度的茂金属化学来制备。

所述油溶性聚合烃骨架通常具有在 300-20,000 范围内的数均分子量($\overline{M}_n$)。骨架的 $\overline{M}_n$ 优选范围为 500-10,000, 更优选为 700-5,000, 其中应用骨架来制备具有主要分散功能的组分。杂聚物如聚环氧化物也可用于制备组分。相对低分子量($\overline{M}_n$ 为 500-1500)和相对高分子量($\overline{M}_n$ 为 1500-5,000 或更大)的聚合物都可用于制备分散剂。用于分散剂中的特别有用的烯烃聚合物的 $\overline{M}_n$ 范围为 900-3000。其中所述组分还打算具有粘度调节作用, 希望的是应用较高的分子量, 通常 $\overline{M}_n$ 为 2,000-20,000, 并且如果打算所述组分主要用作粘度调节剂, 则分子量甚至可以更高, 如 $\overline{M}_n$ 为 20,000 至 500,000 或更高。用于制备分散剂的官能化烯烃聚合物优选在每个聚合物链上大约具有一个终端双键。

所述油溶性聚合烃骨架可以被官能化, 从而向聚合物骨架中引入官能团, 或者作为聚合物骨架的一个或多个基团侧链。所述官能团通常具有极性, 并且含有一个或多个杂原子如 P、O、S、N 或卤素。其可以通过取代反应而连到油溶性聚合烃骨架的饱和烃部分, 或者通过加成或环加成反应而连到烯烃部分上。另外, 所述官能团也可以通过聚合物链终端的氧化或裂解(例如臭氧分解)而引入到聚合物中。

有用的官能化反应包括: 聚合物的烯丙基卤代成为烯键并且随后卤代聚合物与烯属不饱和官能性化合物反应(例如其中聚合物与马来酸或酸酐反应的马来化反应); 聚合物与不饱和官能性化合物在非卤代

时通过“烯”基反应的反应；聚合物与至少一个酚基的反应（这允许在 Mannich 碱类缩合中进行衍生）；利用加氢甲酰化催化剂使聚合物在不饱和点与一氧化碳反应或 Koch 类反应，从而在异位或新位上引入羰基或使羰基连到 $-\text{CH}_2-$ 上；应用自由基催化剂使聚合物与官能化化合物通过自由基加成而进行的反应；与硫代羧酸衍生物的反应；以及聚合物通过空气氧化法、环氧化、氯胺化或臭氧分解进行的反应。

然后用亲核试剂如胺、氨基-醇、醇、金属化合物或其混合物使官能化的油溶性聚合烃骨架进一步衍生而形成相应的衍生物。衍生官能化聚合物的有用的胺化合物包括至少一个胺基，并且可以包括一个或多个另外的胺基或其它反应性或极性基团。这些胺可以为烃基胺或可以主要为烃基胺，即其中所述烃基包括其它基团，例如羟基、烷氧基、酰胺基、腈基、咪唑啉基等。特别有用的胺化合物包括单-和多胺，例如总碳原子数为约 2-60、适宜为 2-40（例如 3-20）、并且在分子中有约 1-12 个、适宜为 3-12 个、优选为 3-9 个氮原子的聚亚烷基和聚氧亚烷基多胺。可以有利地应用胺化合物的混合物，例如那些由亚烷基二卤代物与氨反应制备的物质。优选的胺为脂族饱和胺，包括 1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、聚亚乙基胺如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、以及聚亚丙基胺如 1,2-亚丙基二胺、和二-(1,3-亚丙基)三胺。

一组优选的分散剂包括那些用琥珀酸酐基团取代且与聚亚乙基胺（例如四亚乙基五胺）反应的物质、氨基醇如三羟甲基氨基甲烷、茂金属催化的聚合反应的聚合物产物、以及任选的其它试剂如醇和反应性金属。另外有用的是其中多胺通过 US 5,225,092 中给出的方法而直接连到骨架上的分散剂、以及在 US 3,275,554 和 US 3,565,804 中所给出的卤代烃上的卤素基团被各种亚烷基多胺代替的物质。

另一类分散剂包括 Mannich 碱缩合产物。通常这些物质通过使约 1 摩尔烷基取代的单-或多羟基苯与约 1-2.5 摩尔羰基化合物（例如甲醛和低聚甲醛）以及约 0.5-2 摩尔聚亚烷基多胺缩合来制备，如 US 3,442,808 所述。这种 Mannich 缩合产物可以包括金属茂催化的聚合

反应的聚合物产物，该聚合物产物作为苯基上的一个取代基，或者可以与含有这种在琥珀酸酐上的聚合物取代基的化合物反应，其方式与 US 3,442,808 中的类似。

硼酸化的分散剂通过用硼化合物处理含氮分散剂而制备，所述硼化合物选自氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸酯或高度硼酸化的低 $\overline{M}_w$ 分散剂，其量使得硼对氮的摩尔比为 0.01-3.0。以硼酸化的分散剂的总重量为基准，所述分散剂有用地含有约 0.1-5wt% 的硼。作为脱水硼酸聚合物（主要为 $(\text{HBO}_2)_3$ ）而在产物中出现的硼，据信作为胺盐如偏硼酸盐而连到分散剂的氮原子上。通过向含氮分散剂中加入约 0.05-4wt%、例如 1-3wt%（以酰基氮化合物的重量为基准）的硼化合物，并在搅拌条件下在 135℃-190℃ 如 140℃-170℃ 下加热 1-5 个小时，然后进行氮汽提而很容易地进行硼酸化，其中所述硼化合物优选为硼酸，通常作为浆液加入。另外，可以通过向二羧酸物料和胺的热反应混合物中加入硼酸同时脱除水而进行硼处理。另外，可以应用其它后处理步骤，如在 US 5,464,549 中所公开的，该文献在这里作为参考引入。

所述燃烧改进剂添加剂优选通过使硼酸化的烃基琥珀酰亚胺润滑油分散剂与确定的油溶性磷化合物反应或复合而制备，其中所述烃基琥珀酰亚胺中的烃基的 M_n 为 300-3,000。所述烃基优选为 M_n 为 300-3,000、更优选为 450-2,500 的聚异丁烯基。这些分散剂是本领域中所公知的，并且可通过使烃基如聚异丁烯基琥珀酸酐与聚亚乙基胺如四亚乙基五胺或二亚乙基三胺反应而制备。

为了形成燃烧改进剂添加剂，通过在 50℃-70℃ 的温度下同时加热反应物 15-60 分钟、优选为约 30 分钟而使分散剂与确定的油溶性磷化合物反应或复合。当冷却至室温时没有分离迹象则表明形成了稳定的复合产物或反应产物。如此产生的添加剂在室温下是均匀、稳定、透明的液体。硼与磷化合物的摩尔比可以为 0.1:1 至 1.2:1，优选为 0.5:1 至 1:1。反应或复合产物形成的确切机理尚未完全被理解。

与分散剂反应或复合的合适的磷化合物选自如下物质：

(i) 油溶性二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP' s)，其通过使 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 、优选

为 C_4-C_8 的脂族醇与 P_2S_5 反应从而形成二烷基硫代磷酸, 然后使二烷基硫代磷酸与氧化锌反应从而生成 ZDDP's 而制备;

(ii) 通式为 $(RX)_2P(:X)XH$ 的酸式磷酸盐, 其中 R 为 H 或 C_3-C_{20} 烷基, 并且至少一个 R 为烷基, X 可以为 O 或 S, X 优选为 O, R 烷基优选为 C_3-C_{12} 烷基;

(iii) (ii) 的酸式磷酸盐的胺盐, 其中胺为 C_3-C_{20} 的脂族或芳族伯胺或仲胺, 优选为 C_3-C_{16} 的烷基伯胺或仲胺; 以及

(iv) 通式为 $P(OX')_3$ 的亚磷酸盐, 其中 X' 为 H 或烷基, 至少一个 X' 为烷基, 所述烷基为 C_1-C_{20} 脂族烷基如烷基或烯基、芳族烷基或烷基芳族烷基, X' 优选为 C_1-C_3 烷基苯基。亚磷酸三(甲苯基)酯是特别优选的。

前述燃烧改进剂添加剂被认为是新的物质组合物, 并且其构成本发明进一步的实施方案。

除了这里所讨论的双冲程油和通用的小型发动机油外, 本发明的另一种实施方案包括一种润滑粘度油, 所述润滑粘度油包括有效量的本发明的新的燃烧改进剂添加剂, 该有效量为 0.1-10.0wt%, 如 0.5-2.5wt%。

本发明的润滑油组合物的第四种组分为润滑粘度油, 即其粘度在 40°C 时为约 20-180cSt, 优选为 55-180cSt, 从而提供在 100°C 时粘度范围为 6.5-14cSt 的成品双冲程油。

本发明的这些润滑粘度油可以为天然或合成油。这类油的混合物通常也是有用的。也可以应用油的共混物, 只要其在 40°C 时最终粘度为 20-180cSt 即可。

天然油包括矿物润滑油如液态石油和溶剂处理或酸处理后的链烷类、环烷类或链烷-环烷混合类的矿物润滑油。由煤或页岩得到的润滑粘度油也可以为有用的基础油。

合成润滑油包括烃油如酯、聚合和互聚烯烃、烷基化的二苯基醚和烷基化的二苯基硫醚及其衍生物、类似物和同系物。

通过聚合少于 5 个碳原子的烯烃及其混合物而制备的油为典型的

合成聚合物油。这种聚合物油的制备方法对本领域的熟练技术人员来说是已知的，如 US 2,278,445、US 2,301,052、US 2,318,719、US 2,329,714、US 2,345,574 和 US 2,422,443 所述。

环氧烷聚合物(即均聚物、互聚物、以及其终端羟基已经通过酯化、醚化改性了的这些聚合物的衍生物等)构成用于本发明的已知合成润滑油的优选类，特别是与链烷醇燃料组合应用。它们以如下物质为例：通过氧化乙烯或氧化丙烯聚合反应制备的油、这些聚氧亚烷基聚合物的烷基和芳基醚(例如平均分子量为 1000 的甲基聚丙二醇醚、分子量为 500-1000 的聚乙二醇的二苯基醚、分子量为 1000-1500 的聚丙二醇的二乙基醚等)或其单-和多羧酸酯，如乙酸酯、混合的 C_3 - C_8 脂肪酸酯、或四乙二醇的 C_{13} 含氧酸二酯。

另一合适类合成润滑油包括二羧酸(如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等)与各种醇(如丁醇、己醇、辛醇、十二烷醇、十三烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇等)的酯。这些酯的具体例子包括己二酸二辛酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二-n-己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二二十烷基酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯、由 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四乙二醇以及 2 摩尔 2-乙基己酸反应而形成的复合酯等。

用作合成油的酯还包括那些由 C_5 - C_{18} 单羧酸和多元醇以及多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等制得的物质。

未精制的、精制的和再精制的油，不管其为上文所公开的天然类还是合成类(以及这些物质的任两种或多种的混合物)，都可以用于本发明的润滑油组合物中。未精制的油为那些由天然或合成源直接得到的未经进一步纯化处理的油。例如，由干馏操作直接得到的页岩油、由初级精馏直接得到的石油或由酯化过程直接得到的酯油、以及用过的未经进一步处理的油都是未精制油。精制油与未精制油类似，只是

它们已经在一个或多个纯化步骤中进行了进一步处理，从而改进了一种或多种性质。对本领域的熟练技术人员来说，多种这类纯化技术都是已知的，如溶剂提取、二次精馏、酸或碱提取、过滤、渗透等。再精炼油通过与得到精制油所应用的类似方法得到，其中这些方法已经在应用中。这种再精制油也称为回收油或再加工油，并且经常通过涉及脱除废添加剂和油分解产物的技术而进行附加处理。

本发明进一步包括存在量为 0-20wt% 的添加剂包，该添加剂包含一种或多种常规的双冲程润滑油添加剂，并且对特定目的来说，这些物质可以为这种润滑油中通常包括的任何添加剂。添加剂包的优选用量为 0.5-15wt%，更优选为 0.5-7.0wt%。

在本发明的组合物中可以存在的作为添加剂包组分的这类常规添加剂包括腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、摩擦调节剂、分散剂、防沫剂、耐磨剂、倾点抑制剂、金属清洁剂、防锈剂、润滑剂等，其中润滑剂是优选的。

对于空冷发动机的双冲程发动机油来说，优选的添加剂包将会包括：

(i) 硼酸化的聚异丁烯基 (Mn 为 400-2500，优选 Mn 为 950) 琥珀酰亚胺，其在润滑油中的存在量应提供 0.2-5wt% 的分散剂，优选为 1-3wt%，和

(ii) 酚金属盐、磺酸盐或水杨酸盐的油溶性清洁剂添加剂，其为中性的金属清洁剂或者为高碱性的，从而使总碱数 (Total Base Number) 为 200 或更小，其在润滑油中的存在量应提供 0.1-2wt% 的金属清洁剂添加剂，优选为 0.2-1wt%。所述金属优选为钠、钙、钡或镁。中性的硫化酚钙是优选的。

腐蚀抑制剂的存在量为 0.01-3wt%，优选为 0.01-1.5wt%，其例子有磷硫代烃和由磷硫代烃与碱土金属氧化物或氢氧化物反应而得到的产物。另一种有用的腐蚀抑制剂为苯并三唑 (在丙二醇中 35wt% 的活性组分)。

氧化抑制剂的存在量为 0.01-5wt%，优选为 0.01-1.5wt%，并且抗

氧化剂的例子为优选具有 C_5-C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐，例如壬基酚硫化钙、*t*-辛基酚硫化钡、二辛基苯基胺、以及硫代或磷硫代烃和受阻酚。还可以包括的是油溶性抗氧化剂的铜化合物，如 $C_{10}-C_{18}$ 的油溶性脂肪酸的铜盐。

摩擦调节剂的存在量为 0.01-3wt%，优选为 0.01-1.5wt%，并且包括脂肪酸酯和酰胺，二聚脂肪酸的甘油酯和琥珀酸酯或其金属盐。

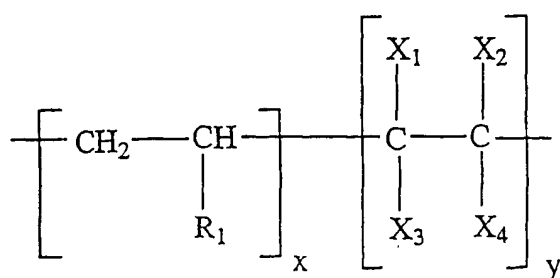
倾点抑制剂也称为润滑油流动改进剂，其用量为 0.01-2wt%，优选为 0.01-1.5wt%，并且可以降低流体流动温度，并且这些添加剂通常为 C_8-C_{18} 或 C_{14} 的二烷基富马酸酯和乙烯基乙酸酯的共聚物、聚甲基丙烯酸酯和蜡状萘。其中二烷基富马酸酯和乙烯基乙酸酯的共聚物是优选的。

可以利用聚硅氧烷类防沫剂如硅油和聚二甲基硅氧烷来进行泡沫控制；丙烯酸酯聚合物也是合适的。在成品油中这些物质的用量为 5-25 ppm。

耐磨剂减少金属部件的磨损，其代表性物质为二烷基二硫代磷酸锌、二芳基二磷酸锌和硫代异丁烯。这些物质的用量为 0.01-5wt%。但本发明的双冲程油或通用油优选不含前述的二烷基二硫代磷酸锌或二芳基二硫代磷酸锌耐磨剂或任何其它耐磨剂，这是因为本发明的燃烧改进剂添加剂还为油提供足够的耐磨特性。

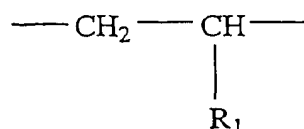
用于本发明的润滑剂可以选自多种油溶性物质。通常它们的存在量为 1-20wt%，优选为约 5-15wt%。所述润滑剂包括多元醇醚和多元醇酯以及天然油，所述多元醇酯如 C_5-C_{15} 单羧酸的多元醇酯，具体为这些酸的季戊四醇、三羟甲基丙烷和新戊二醇合成润滑油 (synlube) 的酯，其中酯在 100℃ 时的粘度至少为 $9 \text{ mm}^2/\text{s}(\text{cSt})$ ，所述天然油如光亮油，所述光亮油为由精馏残余物得到的高粘度矿物油，而所述精馏残余物由于由石油制备润滑油馏分而形成。

一种优选的润滑剂为在 100℃ 时粘度为 $20-50 \text{ mm}^2/\text{s}(\text{cSt})$ 的 α -烯烃/二羧酸酯共聚物，其由如下通式表示：



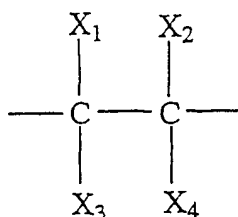
其中 R_1 为直链或支链烷基； X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 可以相同或不同，并且每一个均可以为氢、直链或支链烷基、由通式 $-\text{R}_2-\text{CO}_2\text{R}_3$ 表示的基团或由通式 $-\text{CO}_2\text{R}_4$ 表示的酯基，其中 R_2 为直链或支链亚烷基， R_3 和 R_4 可以相同或不同，并且每一个均为直链或直链烷基， X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 中的任何两个均可以为所述酯基；并且 x 和 y 可以相同或不同，且每一个均为正数。

由如下通式表示的上述结构



其由 α -烯烃得到，并且 α -烯烃的碳原子数优选为 3-20，进一步优选为 6-18。所述 α -烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯。

由如下通式表示的上述结构



其由具有烯键的二羧酸酯得到。所述二羧酸的例子包括马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸和衣康酸。醇优选为具有 1-20 个碳原子的醇，进一步优选为具有 3-8 个碳原子的醇。所述醇的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇(优选的)、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇和二十烷醇。组分(A)通过使上述 α -烯烃和上述二羧酸酯共聚而制备。该过程在日本专利申请特许公开公报 No. (sho.)58-65246 中进行了详细描述。 α -烯烃(x)与二羧酸酯(y)的摩尔比优选为 $x:y=1:9$ 至 $9:1$ 。所述酯共聚物的数均分子量优选为 1000-3000。在 100℃ 时的运动粘度应为 20-50 mm²/s (cSt)，优选为 30-40 mm²/s (cSt)。这些物质可以按商标“Ketjenlube”由 Akzo Chemicals, Inc 获得。

其它适合的润滑剂包括含磷的添加剂如二烷基烷基磷酸酯(phosphonate)和含硫的润滑剂如硫代脂肪、硫代异丁烯、二烷基多硫醚、和硫桥酚如壬基酚多硫醚。

其它合适的润滑剂包括脂肪酸(包括其二聚物和三聚物)、脂族醚、脂族酯和甲氧基化的脂族醚和酯如氧化乙烯/氧化丙烯的共聚物和这些物质的脂族酯、以及天然材料如植物油、甘油酯等。合适的润滑剂进一步包括硼酸酯如三甲苯基硼酸酯缩合物以及含磷的酯，如三甲苯基磷酸酯和其它的三烷基或三芳基亚磷酸酯和磷酸酯。其它润滑剂包括具有 4-24 个碳原子的伯或仲脂族胺的正磷酸盐或硫酸盐、在烷基中平均具有 3-12 个碳原子的二烷基柠檬酸酯、脂族二羧酸和其酯、氯代蜡和多卤代芳族化合物如卤代苯和萘。

本发明的双冲程润滑油组合物将与这种双冲程发动机所应用的燃料任意混合。这种润滑油与燃料的混合物包括本发明的另一种实施方案。用于双冲程发动机的燃料对本领域的熟练技术人员来说是公知的，并且通常含有大部分常规液体燃料，如烃类石油馏分燃料，例如由 ASTM 规定 D-439-73 所定义的车用汽油。这种燃料还可能含有非烃类材料如醇、醚、有机硝基化合物等，例如甲醇、乙醇、二乙基醚、甲基乙基

醚、硝基甲烷，并且当这种燃料为由植物和矿物源如玉米、 α -页岩和煤得到的液体燃料时，其在本发明的范围内。这种燃料混合物的例子为汽油和乙醇、柴油燃料和醚、汽油和硝基甲烷的组合物等。汽油是优选的，即在10%馏出点处ASTM沸点为60℃而在90%馏出点处为约205℃的烃混合物。无铅汽油是特别优选的。

本发明的双冲程润滑油按每重量份润滑油约20-250重量份燃料的量与燃料混合应用，更典型地为每重量份油约30-100重量份燃料。它们也可以通过将润滑油直接注入双冲程发动机的气缸或曲柄轴箱中而应用。

本发明的燃烧发动机改进剂添加剂对制备有效润滑小型四冲程发动机的润滑油也是有效的，所述小型四冲程发动机为3-25马力(hp)(2.24-18.64 kW)的发动机，优选为4-6 hp(2.98-4.53 kW)或100-200cc的发动机，因为这种燃烧改进剂添加剂将对四冲程油组合物提供必须的耐磨特性。因此，按照本发明有可能配制所谓的通用油，即适用于双冲程和小型四冲程发动机的油。这种通用油将与上面所公开的双冲程油具有相同的组分，但将含有2-15wt%的溶剂，并且优选不含任何耐磨添加剂如含锌的耐磨添加剂(不同于本发明的燃烧改进添加剂)。

因此，进一步发现了一种适用于润滑双冲程发动机和3-25马力(2.24-18.64 kW)的小型四冲程发动机的通用润滑油组合物，所述组合物在100℃时的运动粘度至少为6.5 mm²/s (cSt)，其包括如下物质的混合物：

- (a) 3-50wt%的聚丁烯聚合物，其为数均分子量约300-1500的聚丁烯、聚异丁烯或聚丁烯和聚异丁烯的混合物；
- (b) 2-15wt%的沸点最高380℃的常规液态烃溶剂；
- (c) 0.1-10wt%的燃烧改进添加剂，其为如下物质的反应产物：
 - (1) 硼酸化的含氮润滑油分散剂，和
 - (2) 选自如下物质的磷化合物：
 - (i) 二烷基二硫代磷酸锌，

(ii) 通式为 $(RX)_2P(:X)XH$ 的酸式磷酸酯, 其中 R 为 H 或 C_3-C_{20} 烷基, 至少一个 R 为烷基, X 可以为 O 或 S,

(iii) (ii) 的酸式磷酸酯的胺盐, 其中胺为 C_3-C_{20} 的脂族或芳族伯胺或仲胺, 和

(iv) 通式为 $P(OX')_3$ 的亚磷酸酯, 其中 X' 为 H 或烷基, 至少一个 X' 为烷基, 所述烷基为 C_1-C_{20} 脂族烷基、芳族烷基或烷基芳族烷基;

(d) 20-94.9wt% 的具有润滑粘度的矿物或合成油; 和

(e) 0-20wt% 的双冲程润滑油添加剂的添加剂包, 这类添加剂不同于聚丁烯聚合物, 其存在量应提供其正常的附带功能, 并符合双冲程润滑油组合物的工业标准。

优选的通用油将包括一种燃烧改进添加剂, 所述燃烧改进添加剂为二烷基二硫代磷酸锌和硼酸化的分散剂的反应产物。

通过下列实施例进一步描述本发明, 但并不能认为这些实施例是对本发明范围的限制。所有百分比均为重量百分比。

实施例

制备一种双冲程测试油, 该测试油由如下物质组成:

(a) 5.0% 的 Mn 为 950 的聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂的 50.5% 矿物油溶液;

(b) 5.0% 的 Mn 为 700 的聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂的 75% 矿物油溶液;

(c) 10.0% 的 Mn 为 950 的聚异丁烯;

(d) 25.0% 的环烷类烃溶剂, 其沸点范围为 $91.1-113.9^{\circ}\text{C}$, 由 ExxonMobil Chemical Co. 作为 “Exxol D80” 出售;

(e) 5.0% 的光亮油润滑剂;

(f) 50.0% 的矿物润滑油。

制备三种燃烧改进剂添加剂, 在下文中分别表示为 A、B 和 C。每一种均为含 1.3wt% 硼的硼酸化聚异丁烯基 (Mn 为 950) 琥珀酰亚胺分散剂与下列物质的 50wt%/50wt% 混合物的反应产物:

A: 由以下过程形成的酸式磷酸胺盐: 首先由甲基异丁基甲醇与氧

化丙烯和 P_2O_5 反应制得二烷基二硫代磷酸，并且用 C_{12}/C_{14} 的 *t*-烷基伯胺对其进行部分中和；以 75wt% 的矿物油溶液提供胺盐；

B: 由 P_2S_5 、2-甲基-1-丙醇、戊-1-醇和 2-甲基-丁醇制备的 ZDDP 的 74wt% 的矿物油溶液；

C: 混合酸式烷基磷酸胺盐的 80% 的煤油溶液。

对含有 1.48wt% 添加剂 B 的上述测试油样品进行实验室的油燃烧测试，其过程如下：

如果以前应用过，则用钢丝绒和粉末清洁剂清洗 1 加仑的小罐的盖子，用纸巾干燥，并用 IOSOL 1520 湿纸巾擦洗。然后使其在电炉上加热，在干燥器中冷却，并 4 次称重。（注：在盖槽内的碳沉积物并不能通过这一过程完全脱除。偶尔也用钢刮刀脱除任何过量的积累。）

将 7ml 待评价的油注入盖子中。然后将盖子对准 6 oz. 小罐的中心，并且将两个容器依次对准预热电炉的中心，其中将电炉放在通风橱中。

两分钟的预热后，用丁烷点火枪对油点火。开启秒表并关闭通风橱的门。空气流过通风橱，记录相对湿度、实验室温度和大气压力。

记录烧尽的时间。然后用夹子从电炉上移走小罐，并用镊子将盖子再次放置入干燥器中。冷却后，重新称重盖子并且计算每 100 ml 油的残余物。

其结果示于表 1 中。

表 2 给出了当加入 “Motomaster Premium Outboard Motor Oil” 即由 Canadian Tire Corp. 商购得到的双冲程油中时添加剂 A、B 和 C 的结果，并与 “Molyvan-L” 即一种已知的燃烧改进剂进行比较。表 2 表明添加剂 A、B 和 C 表现出令人满意的性能。

表 1

添加剂 B 在测试油中的燃烧测试结果

测试序号	处理, wt%	燃烧时间 分:秒	总残余物 g/100ml 油
1	不处理	8:14	5.71
2	1.48	9:00	4.68
3	1.48	8:56	4.61

表 2

加入 “Motomaster Premium” 中的燃烧改进剂的燃烧测试结果

测试序号	添加剂	处理, wt%	燃烧时间 分:秒	总残余物 g/100ml 油
1	不用	--	8:19	7.03
2	Molyvan-L ⁽¹⁾	1.09	7:57	4.72
3	A	1.09	8:03	6.76
4	A	2.15	7:48	6.12
5	B	1.09	8:47	4.92
6	B	2.15	8:55	4.24
7	C	2.15	8:06	5.92

⁽¹⁾ 在我们的燃烧测试中的一种已知的燃烧改进剂：硫代二烷基二硫代磷酸氧钼