



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111607451 A

(43)申请公布日 2020.09.01

(21)申请号 202010371704.5

C10N 40/25(2006.01)

(22)申请日 2013.05.03

C10N 30/02(2006.01)

(30)优先权数据

C10N 30/04(2006.01)

1254152 2012.05.04 FR

C10N 30/06(2006.01)

(62)分案原申请数据

201380027811.4 2013.05.03

(71)申请人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

申请人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 J.格林 N.奥布雷希特 N.凯利杰

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 凌志军

(51)Int.Cl.

C10M 169/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

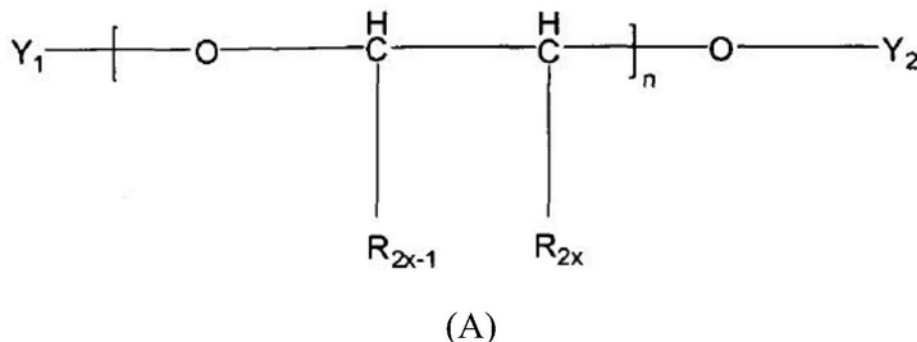
(54)发明名称

发动机润滑剂组合物

(57)摘要

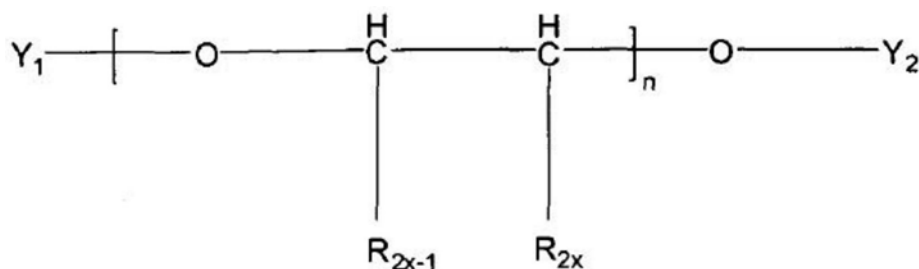
本发明涉及发动机润滑剂组合物,其包括至少一种基础油、至少一种聚合物粘度指数改进剂和至少一种通过包括至少一种环氧丁烷在内的包含3-8个碳原子的环氧烷烃的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇,聚亚烷基二醇的量为相对于润滑剂组合物的总质量的1-28质量%。将至少一种通过包括至少一种环氧丁烷在内的包含3-8个碳原子的环氧烷烃的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇用于基础油中改善了发动机清洁度,同时不增加、或者实际上同时降低发动机的汽油或柴油燃料的消耗。

1. 用于发动机的润滑剂组合物,其包括相对于所述润滑剂组合物的总质量的:
  - 40-80质量%的至少一种基础油,
  - 1-15质量%的至少一种粘度指数改进剂聚合物,和
  - 4-8质量%的至少一种聚亚烷基二醇,所述聚亚烷基二醇为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物,其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为1:1的值,所述聚亚烷基二醇具有通式(A):



其中

- Y<sub>1</sub>为氢和Y<sub>2</sub>为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基,
  - n表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数,
  - x表示范围为1到n的一个或多个整数,
  - R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基,
  - 对于x的至少一个值,R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>中的碳原子数之和等于2,
- 所述聚亚烷基二醇具有4cSt的根据标准ASTM D445测量的在100℃下的运动粘度,根据ASTM D4274测量的所述聚亚烷基二醇的摩尔质量为300-1000克/摩尔。
2. 根据权利要求1的润滑剂组合物,其中所述聚亚烷基二醇具有范围为500-750克/摩尔的根据标准ASTM D4274测量的摩尔质量。
  3. 根据权利要求1-2任一项的润滑剂组合物,其中所述粘度指数改进剂聚合物选自单独的或者以混合物形式的烯烃共聚物、乙烯/α-烯烃共聚物、苯乙烯/烯烃共聚物、聚丙烯酸酯类。
  4. 根据权利要求1-3任一项的润滑剂组合物,其进一步包括选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的至少一种添加剂。
  5. 根据权利要求1-4任一项的润滑剂组合物,其由如下构成:
    - 40-80质量%的基础油,
    - 4-8质量%的聚亚烷基二醇,其为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物,其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为1:1的值,所述聚亚烷基二醇具有通式(A)



(A)

其中

-Y<sub>1</sub>为氢和Y<sub>2</sub>为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基，

-n表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数，

-x表示范围为1到n的一个或多个整数，

-R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基，

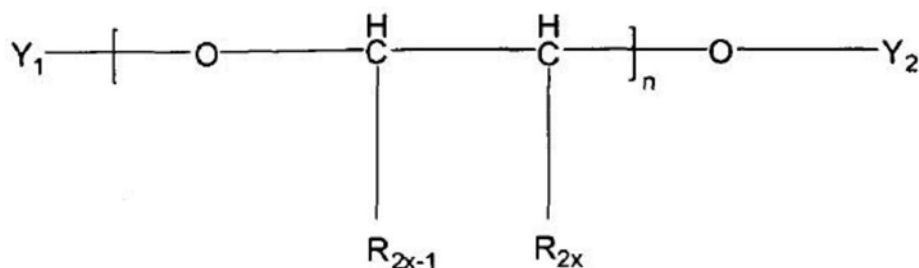
-对于x的至少一个值，R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>中的碳原子数之和等于2，

■1-15质量%的粘度指数改进剂聚合物，

■1-15质量%的选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的添加剂，各成分之和等于100%并且所述百分数是相对于润滑剂组合物的总质量表示的。

6. 根据权利要求1-5任一项的润滑剂组合物用于润滑轻型或重型车辆发动机、优选轻型汽油或柴油车的用途。

7. 至少一种聚亚烷基二醇在润滑剂组合物中以改善发动机清洁度而不提高汽油或柴油燃料的消耗、优选地以通过降低汽油或柴油燃料的消耗而改善发动机清洁度的用途，所述聚亚烷基二醇为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物，其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为1:1的值，所述聚亚烷基二醇具有通式(A)：



(A)

其中

-Y<sub>1</sub>为氢和Y<sub>2</sub>为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基，

-n表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数，

-x表示范围为1到n的一个或多个整数，

-R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基，

-对于x的至少一个值，R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>中的碳原子数之和等于2，

所述聚亚烷基二醇具有4cSt的根据标准ASTM D445测量的在100℃下的运动粘度。

8. 根据权利要求7的用途，其用于改善发动机清洁度、特别是活塞的清洁度。

## 发动机润滑剂组合物

[0001] 本申请是申请号为201380027811.4、申请日为2013年5月3日、发明名称为“发动机润滑剂组合物”的中国发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及用于发动机、特别是用于汽油车或柴油车的发动机的润滑剂组合物，其使用使得可同时获得所述车的令人满意的发动机清洁度和燃料消耗的降低。

### 背景技术

[0003] 机动车发动机的能量效率和降低燃料消耗是增长着的关注。已知，用于在所述车中使用的发动机的润滑剂在这方面起到重要作用。

[0004] 为了配制“燃料经济性”润滑剂或燃料经济润滑剂，已知对所使用的润滑剂基础物的粘度采取行动。还已知使用粘度指数(VI)改进剂聚合物、或者使用摩擦改性剂(FM)。然而，粘度指数改进剂聚合物具有降低其中使用它们的润滑剂组合物的发动机清洁能力的缺点。现有发动机具有高的热应力，其导致显著的沉积物现象。所述沉积物与在最接近于燃烧室并且因此最热的部件中润滑剂的化学转化有关。

[0005] 因此存在对具有包括至少一种粘度指数改进剂聚合物的润滑剂组合物的需要，其提供良好的发动机清洁度并且其使得可限制汽油车或柴油车的燃料消耗。

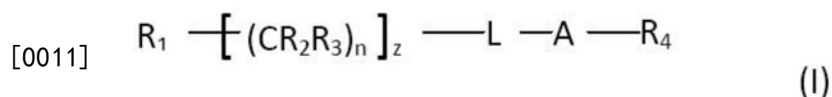
[0006] 本发明的一个目的是在润滑剂组合物中使用新型添加剂化合物，使得可配制在发动机清洁度方面具有良好性质的润滑剂组合物。该目的通过将至少一种通过包括至少一种环氧丁烷在内的包含3-8个碳原子的环氧烷烃的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇用于润滑剂组合物中而实现。令人惊讶地，本申请人公司已经发现，使用这些聚亚烷基二醇作为添加剂有利地使得可获得关于发动机清洁度具有良好性质的润滑剂组合物。

[0007] 本发明的另一目的是同时具有良好的发动机清洁度性质和良好的“燃料经济性”性质的润滑剂组合物的配方。

[0008] 该目的通过如下的用于发动机、特别是汽油发动机或柴油发动机的润滑剂组合物而实现，其包括通过包括至少一种环氧丁烷在内的环氧烷烃的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇与至少一种粘度指数改进剂聚合物的特定组合。

[0009] 这样的环氧丙烷和环氧丁烷共聚物是从文献W02011/011656已知的。这些环氧丙烷和环氧丁烷共聚物具有能溶于用于润滑剂配方中的I-IV类基础油的性质。

[0010] 文献US6,458,750描述了具有降低的沉积物形成倾向的发动机油组合物，所述组合物包括至少一种基础油和至少一种具有式(I)的烷基烷氧基化物：



[0012] 其中

[0013]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地表示一个氢原子、或者包含最高达40个碳原子的烃基，

[0014]  $R_4$ 为氢原子或者甲基或者乙基，

[0015] L为连接体基团，

[0016] n为4-40的整数，

[0017] A为具有2-25个重复单元的烷氧基，所述重复单元得自环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷，并且包括均聚物以及所述化合物的至少两种的统计共聚物，和

[0018] z为1或2。

[0019] 然而，该文献未公开包括至少一种如下的聚亚烷基二醇的润滑剂组合物：其为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物，其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比选自本发明的值的范围。此外，该文献未描述使用特定的聚亚烷基二醇改善发动机清洁度，而不提高汽油或柴油燃料的消耗。

[0020] 文献EP0438709公开了用于改善汽车发动机的活塞清洁度的发动机油，其包括至少一种基础油、至少一种聚合物粘度指数改进剂和至少一种由酚或双酚A与至少一种环氧丁烷或环氧丁烷/环氧丙烷的反应得到的产物。然而，该文献未公开根据本发明的润滑组合物。其也未公开将如本发明所定义的聚亚烷基二醇用于润滑剂组合物中以改善发动机清洁度和降低燃料消耗。

[0021] 为了同时获得良好的“燃料经济性”和清洁性质，所述润滑剂组合物中的聚亚烷基二醇的量必须限于相对于所述润滑剂组合物的总质量的1-30质量%，不包括30%的上限。

## 发明内容

[0022] 本发明涉及用于发动机的润滑剂组合物，其包括至少一种基础油、至少一种粘度指数改进剂聚合物和至少一种通过包括至少一种环氧丁烷在内的包含3-8个碳原子的环氧烷烃的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇，聚亚烷基二醇的量为相对于润滑剂组合物的总质量的1-28质量%。

[0023] 优选地，所述聚亚烷基二醇为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物。

[0024] 优选地，环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值、优选3:1-1:1的值。

[0025] 优选地，所述聚亚烷基二醇具有300-1000克/摩尔、优选500-750克/摩尔的根据标准ASTM D4274测量的摩尔质量。

[0026] 优选地，所述聚亚烷基二醇具有1-12cSt、优选3-7cSt、更优选3.5-6.5cSt的根据标准ASTM D445测量的在100℃下的运动粘度。

[0027] 优选地，所述润滑剂组合物包括相对于所述润滑剂组合物的总质量的2-20质量%、优选3-15%、更优选5-12%、甚至更优选6-10%的聚亚烷基二醇。

[0028] 优选地，所述粘度指数改进剂聚合物选自单独的或者以混合物形式的烯烃共聚物、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、苯乙烯/烯烃共聚物、聚丙烯酸酯类。

[0029] 优选地，所述润滑剂组合物包括相对于所述润滑剂组合物的总质量的1-15质量%、优选2-10%、更优选3-8%的粘度指数改进剂聚合物。

[0030] 优选地，所述润滑剂组合物还包括选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂(洗涤剂，去垢剂，detergent)、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的至少一种添加剂。

[0031] 在一种实施方式中，所述润滑剂组合物由如下构成：

[0032] ●40-80质量%的基础油，

[0033] ●1-28质量%的通过包括至少一种环氧丁烷在内的包含3-8个碳原子的环氧烷烃

的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇，

[0034] ●1-15质量%的粘度指数改进剂聚合物，

[0035] ●1-15质量%的选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的添加剂，各成分之和等于100%并且所述百分数是相对于润滑剂组合物的总质量表示的。

[0036] 本发明还涉及如上定义的润滑剂组合物用于轻型或重型车辆发动机、优选轻型汽油或柴油车的润滑的用途。

[0037] 本发明还涉及至少一种通过包括至少一种环氧丁烷在内的包含3-8个碳原子的环氧烷烃的聚合或共聚而获得的聚亚烷基二醇在润滑组合物中以改善发动机清洁度而不提高汽油或柴油燃料的消耗、优选地以通过降低汽油或柴油燃料的消耗而改善发动机清洁度的用途。

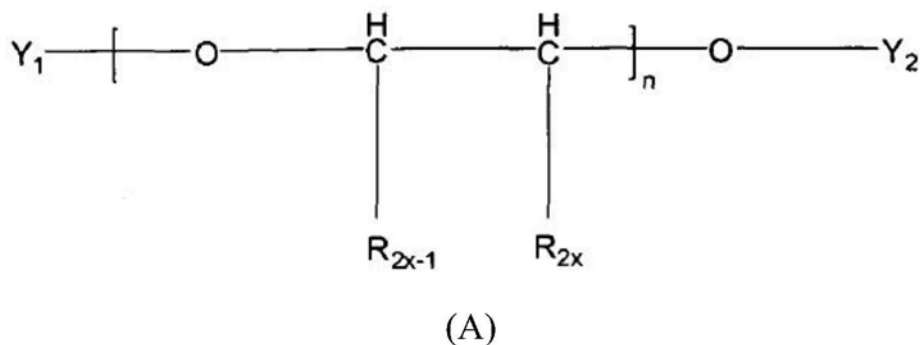
[0038] 优选地，该用途目的在于改善发动机清洁度、特别是活塞的清洁度。

[0039] 本发明的另一主题是用于润滑发动机的至少一个机械部件的方法，所述方法包括至少一个其中使所述机械部件与至少一种如上定义的润滑剂组合物接触的步骤。

[0040] 改善发动机清洁度在本发明的意义内指的是，减少在发动机部件的热表面（例如涡轮增压器轴或者活塞环槽的底部）上形成的沉积物的形成、特别是在高温下沉积物例如釉料（glaze）、漆（lacquer）或碳沉积物、焦炭沉积物的形成。润滑剂组合物的分子在与发动机的热表面接触时变为氧化的并且导致不溶性产物的形成，形成沉积物。例如，这些沉积物将堵塞发动机并且导致活塞环的磨损、咬死、卡紧的问题以及关于涡轮增压器旋转的问题。通常，采用清洁剂型添加剂来改善发动机清洁度。本申请人公司提出了使用另一类型的添加剂来改善发动机清洁度。根据本发明的润滑组合物使得可解决发动机清洁度的问题，特别是以上沉积物的形成。

[0041] 特别地，本发明通过如下实现：

[0042] 1. 用于发动机的润滑剂组合物，其包括至少一种基础油、至少一种粘度指数改进剂聚合物和至少一种聚亚烷基二醇，所述聚亚烷基二醇为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物，其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值、优选3:1-1:1的值，聚亚烷基二醇的量为相对于所述润滑剂组合物的总质量的1-28质量%，所述聚亚烷基二醇具有通式（A）：



[0044] 其中

[0045]  $-\text{Y}_1$ 和 $-\text{Y}_2$ 彼此独立地为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基，

[0046]  $-n$ 表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数，

[0047]  $-x$ 表示范围为1到 $n$ 的一个或多个整数，

[0048]  $-R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基，

[0049] -对于x的至少一个值， $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 中的碳原子数之和等于2。

[0050] 2. 根据条目1的润滑剂组合物，其中所述聚亚烷基二醇具有范围为300-1000克/摩尔、优选500-750克/摩尔的根据标准ASTM D4274测量的摩尔质量。

[0051] 3. 根据条目1-2任一项的润滑剂组合物，其中所述聚亚烷基二醇具有1-12cSt、优选3-7cSt、更优选3.5-6.5cSt的根据标准ASTM D445测量的在100℃下的运动粘度。

[0052] 4. 根据条目1-3任一项的润滑剂组合物，其包括相对于所述润滑剂组合物的总质量的2-20质量%、优选3-15%、更优选5-12%、甚至更优选6-10%的聚亚烷基二醇。

[0053] 5. 根据条目1-4任一项的润滑剂组合物，其中所述粘度指数改进剂聚合物选自单独的或者以混合物形式的烯烃共聚物、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、苯乙烯/烯烃共聚物、聚丙烯酸酯类。

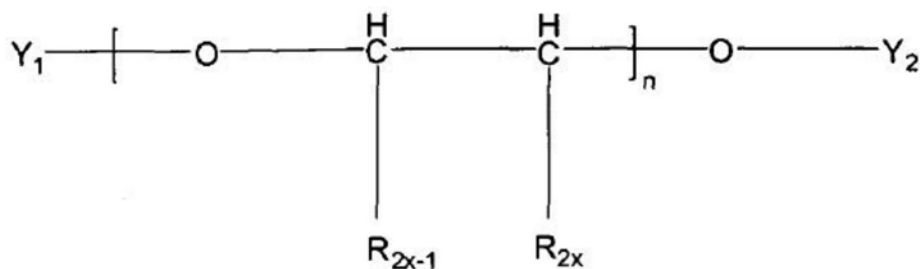
[0054] 6. 根据条目1-5任一项的润滑剂组合物，其包括相对于所述润滑剂组合物的总质量的1-15质量%、优选2-10%、更优选3-8%的聚合物。

[0055] 7. 根据条目1-6任一项的润滑剂组合物，其进一步包括选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的至少一种添加剂。

[0056] 8. 根据条目1-7任一项的润滑剂组合物，其由如下构成：

[0057] ■ 40-80质量%的基础油，

[0058] ■ 1-28质量%的聚亚烷基二醇，其为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物，其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值、优选3:1-1:1的值，所述聚亚烷基二醇具有通式(A)



[0059]

(A)

[0060] 其中

[0061]  $-Y_1$ 和 $Y_2$ 彼此独立地为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基，

[0062]  $-n$ 表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数，

[0063]  $-x$ 表示范围为1到n的一个或多个整数，

[0064]  $-R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基，

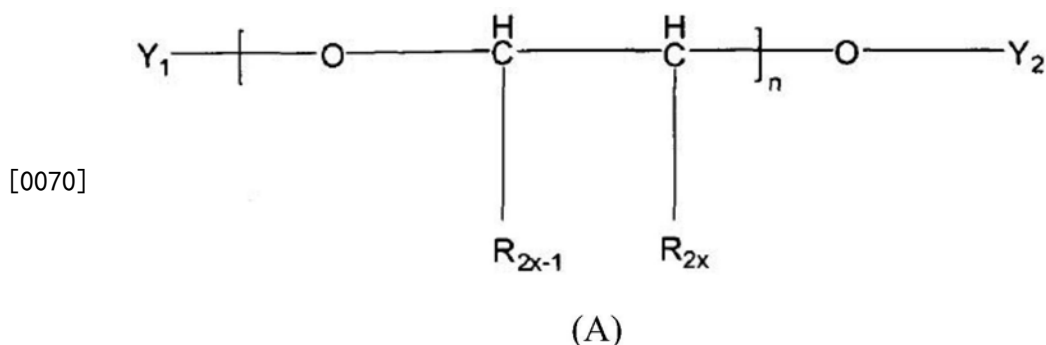
[0065] -对于x的至少一个值， $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 中的碳原子数之和等于2，

[0066] ■ 1-15质量%的粘度指数改进剂聚合物，

[0067] ■ 1-15质量%的选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的添加剂，各成分之和等于100%并且所述百分数是相对于润滑剂组合物的总质量表示的。

[0068] 9. 根据条目1-8任一项的润滑剂组合物用于润滑轻型或重型车辆发动机、优选轻型汽油或柴油车的用途。

[0069] 10. 至少一种聚亚烷基二醇在润滑剂组合物中以改善发动机清洁度而不提高汽油或柴油燃料的消耗、优选地以通过降低汽油或柴油燃料的消耗而改善发动机清洁度的用途,所述聚亚烷基二醇为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物,其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值、优选3:1-1:1的值,所述聚亚烷基二醇具有通式(A):



[0071] 其中

[0072]  $-\text{Y}_1$ 和 $-\text{Y}_2$ 彼此独立地为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基,

[0073]  $-n$ 表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数,

[0074]  $-x$ 表示范围为1到 $n$ 的一个或多个整数,

[0075]  $-\text{R}_{2x-1}$ 和 $-\text{R}_{2x}$ 基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基,

[0076] 对于 $x$ 的至少一个值, $\text{R}_{2x-1}$ 和 $\text{R}_{2x}$ 中的碳原子数之和等于2。

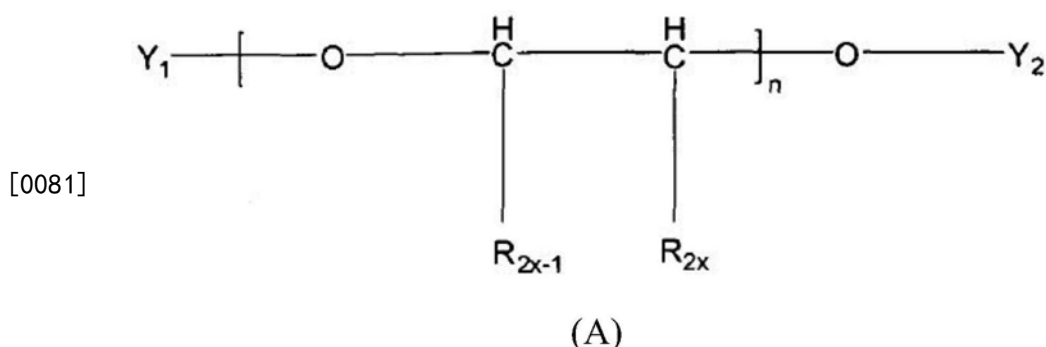
[0077] 11. 根据条目10的用途,其用于改善发动机清洁度、特别是活塞的清洁度。

## 具体实施方式

[0078] 聚亚烷基二醇基础物

[0079] 根据本发明的组合物中使用的聚亚烷基二醇具有适合用于发动机油中的性质。这些为(无规或嵌段)环氧烷烃聚合物或共聚物,其可根据申请W02009/134716第2页第26行-第4行第12行中描述的已知方法、例如通过由醇引发剂对环氧烷烃的环氧键进攻和反应增长而制备。

[0080] 根据本发明的组合物的聚亚烷基二醇(PAG)对应于通式(A):



[0082] 其中

[0083]  $-\text{Y}_1$ 和 $-\text{Y}_2$ 彼此独立地为氢、或具有1-30个碳原子的烃基例如烷基或烷基苯基,

[0084]  $-n$ 表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数,

[0085]  $-x$ 表示范围为1到 $n$ 的一个或多个整数,

[0086]  $-\text{R}_{2x-1}$ 和 $-\text{R}_{2x}$ 基团彼此独立地为氢、或包括1-6个碳原子的烃基、优选烷基,



[0087]  $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 优选为线型的。

[0088] 优选地,  $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 的至少一个为氢。

[0089]  $R_{2x}$ 优先为氢。

[0090]  $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 的碳原子数之和为1-6的值。

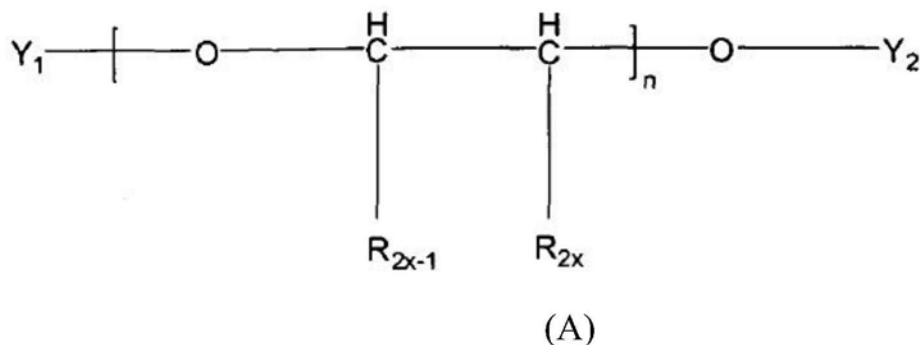
[0091] 对于 $x$ 的至少一个值,  $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 中的碳原子数之和等于2。对应的环氧烷烃单体为环氧丁烷。

[0092] 用于根据本发明的组合物的PAG的环氧烷烃包含3-8个碳原子。进入这些PAG的结构中的环氧烷烃的至少一种为环氧丁烷, 所述环氧丁烷为1,2-环氧丁烷或2,3-环氧丁烷、优选1,2-环氧丁烷。

[0093] 实际上, 部分地或者完全地由环氧乙烷获得的PAG不具有对于用于发动机油配方而言足够亲脂性的性质。特别地, 它们不能与其它矿物、合成或天然的基础油组合使用。

[0094] 使用包含超过8个碳原子的环氧烷烃也不是期望的, 因为, 为了制造具有用于发动机应用的摩尔质量并且因此的目标粘度等级的基础物, 则将存在减少量的单体(上式(A)中低的 $n$ ), 具有长的 $R_{2x-1}$ 和 $R_{2x}$ 侧链。这对于PAG分子的总体线型性质有害并且导致对于发动机油应用而言太低的粘度指数(VI)。

[0095] 有利地, 所述聚亚烷基二醇可为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物, 其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3、优选3:1-1:1的值, 所述聚亚烷基二醇具有通式(A):



[0097] 其中

[0098]  $-\text{Y}_1$ 和 $\text{Y}_2$ 彼此独立地为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基,

[0099]  $-n$ 表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数,

[0100]  $-x$ 表示范围为1到 $n$ 的一个或多个整数,

[0101]  $-\text{R}_{2x-1}$ 和 $\text{R}_{2x}$ 基团彼此独立地为氢、或包括1-2个碳原子的烃基,

[0102]  $-$ 对于 $x$ 的至少一个值,  $\text{R}_{2x-1}$ 和 $\text{R}_{2x}$ 中的碳原子数之和等于2。

[0103] 优选地, 根据本发明的PAG的粘度指数VI(根据标准NFT 60136测量)大于或等于100、优选地大于或等于120。

[0104] 为了赋予它们足够亲脂性的性质并且因此在合成基础油、矿物或天然基础油中良好的溶解性以及对于发动机油而言必不可少的一些添加剂的良好相容性, 由包括至少一种环氧丁烷在内的环氧烷烃获得根据本发明的PAG。

[0105] 在这些PAG之中, 特别优选环氧丁烷(B0)和环氧丙烷(P0)共聚物, 因为它们既具有包含环氧乙烷单元的PAG和/或聚丙烯的良好的摩擦学和流变学性质, 又具有在标准矿物、合成和天然基础物以及其它油性(oily)化合物中良好的溶解性。

[0106] 申请W02011/011656第[011]-[014]段描述了这样的环氧丁烷和环氧丙烷共聚物PAG的制备方法、特性和性质(特别是在基础油中的溶解性和混溶性)。

[0107] 这些PAG是通过使一种或多种醇与环氧丁烷和环氧丙烷的混合物反应而制备的。

[0108] 为了赋予PAG在矿物、合成和天然基础油中良好的溶解性和良好的混溶性,优选在根据本发明的组合物中使用以其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值的环氧丁烷和环氧丙烷的混合物制备的PAG。以其中该比为3:1-1:1的值的混合物制备的PAG在基础油(包括IV类合成油(聚 $\alpha$ -烯烃))中是特别能混溶的和能溶解的。

[0109] 根据一种优选实施方式,从包括8-12个碳原子的醇制备根据本发明的组合物的PAG。特别优选单独的或者以混合物形式的2-乙基己醇和十二烷醇、且特别是十二烷醇,因为从这些醇制备的PAG具有非常低的牵引系数。

[0110] 根据一种优选实施方式,根据本发明的PAG使得它们的碳对氧摩尔比大于3:1、优选地范围为3:1-6:1。这赋予所述PAG特别适合用于发动机油中的极性和粘度指数性质。

[0111] 根据本发明的PAG的根据标准ASTM D2502测量的摩尔质量优选地具有范围为300-1000克/摩尔(g/mol)、优选地范围为350-600g/mol的值(这是为何它们在式(A)中如上所述包含有限数量的n个环氧烷烃单元的原因)。

[0112] 根据标准ASTM D4274测量的根据本发明的PAG的摩尔质量优选地具有范围为300-1000克/摩尔(g/mol)、优选500-750克/摩尔的值。

[0113] 这赋予它们如下的在100℃下的运动粘度(KV100):范围通常为在100℃下1-12cSt、优选3-7cSt、优选3.5-6.5cSt、或者4-6cSt或者3.5-4.5cSt。所述组合物的KV100是根据标准ASTM D445测量的。

[0114] 优选地选择使用轻PAG(约2-6.5cSt的KV100)以能够更容易地配制根据SAEJ300分类的低温等级5W或0W的多级(通用)油,因为较重的PAG具有未使得可容易地实现这些等级的低温性质(高CCS)。

#### [0115] 润滑剂组合物

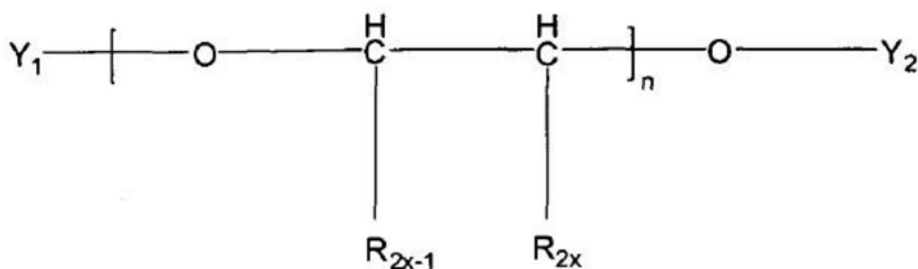
[0116] 本发明的另一主题是用于发动机、特别是用于汽油发动机或用于柴油发动机的润滑剂组合物,其包括至少一种基础油、至少一种粘度指数改进剂聚合物和至少一种如前定义的聚亚烷基二醇,聚亚烷基二醇的量为相对于润滑剂组合物的总质量的1-28质量%。小于1质量%的量不足以获得在燃料节约和发动机清洁度方面显著的效果。类似地,大于或等于30%的量未使得可获得在发动机清洁度和燃料节约方面显著的效果。从30质量%开始,“燃料经济性”效果不太明显,或者甚至降低。

[0117] 优选地,就燃料经济性性质和发动机清洁度而言,根据本发明的润滑剂组合物包括相对于润滑剂组合物的总质量的2-20质量%、更优选3-15%、甚至更优选5-12%、甚至更优选6-10%的以上描述的聚亚烷基二醇,最佳值为约8质量%。

[0118] 有利地,根据本发明的润滑剂组合物可由如下构成:

[0119] ■ 40-80质量%的基础油,

[0120] ■ 1-28质量%的聚亚烷基二醇,其为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物,其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值、优选3:1-1:1的值,所述聚亚烷基二醇具有通式(A):



(A)

[0122] 其中

[0123]  $-\text{Y}_1$ 和 $\text{Y}_2$ 彼此独立地为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基，

[0124]  $-n$ 表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数，

[0125]  $-x$ 表示范围为1到 $n$ 的一个或多个整数，

[0126]  $-\text{R}_{2x-1}$ 和 $\text{R}_{2x}$ 基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基，

[0127] -对于 $x$ 的至少一个值， $\text{R}_{2x-1}$ 和 $\text{R}_{2x}$ 中的碳原子数之和等于2，

[0128] ■ 1-15质量%的粘度指数改进剂聚合物，

[0129] ■ 1-15质量%的选自单独的或者以混合物形式的抗磨添加剂、清洁剂、分散剂、抗氧化剂、摩擦改性剂的添加剂，各成分之和等于100%并且所述百分数是相对于润滑剂组合物的总质量表示的。

[0130] 粘度指数改进剂聚合物

[0131] 根据本发明的组合物中使用的所述聚合物为粘度指数改进剂聚合物。这些聚合物为本领域技术人员公知的聚合物并且选自由以下构成的组：乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物，聚丙烯酸酯类例如聚甲基丙烯酸酯，烯烃共聚物 (OCP)，乙烯、丙烯和二烯的共聚物 (乙烯丙烯二烯单体 (EPDM))，聚丁烯，苯乙烯和烯烃的共聚物 (氢化或非氢化的)，苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物。

[0132] 所述烯烃共聚物优选为乙烯和丙烯的共聚物。相对于所述共聚物的总质量，乙烯的以质量计的量从20到80%、优选30到70%变化，并且优选地位于50%附近。

[0133] 所述聚丙烯酸酯类优选为线型或梳状的、官能化的或者非官能化的聚甲基丙烯酸酯。对于官能化的聚甲基丙烯酸酯，也使用术语分散剂聚甲基丙烯酸酯 (也表示为PAMAd)，其是例如通过乙烯基吡咯烷酮型单元接枝或官能化的聚甲基丙烯酸酯。

[0134] 所述苯乙烯和烯烃的共聚物优选为苯乙烯和丁二烯的共聚物或者苯乙烯和异戊二烯的共聚物，其为氢化或非氢化的、优选氢化的，线型或星形的。

[0135] 优选地，使用氢化的、苯乙烯和异戊二烯的共聚物。

[0136] 优选地，使用以与聚甲基丙烯酸酯 (PMA) 的混合物形式的氢化的、苯乙烯和异戊二烯的共聚物。

[0137] 优选地，氢化的、苯乙烯和异戊二烯的共聚物对聚甲基丙烯酸酯的质量比从3:1到1:3变化，并且优选地等于1:1。

[0138] 根据本发明的润滑剂组合物包括相对于润滑剂组合物的总质量的1-15质量%、优选2-10%、更优选3-8%的粘度指数改进剂聚合物、或者粘度指数改进剂聚合物的混合物。

[0139] 基础油

[0140] 根据本发明的润滑剂组合物可包括与如上所述的PAG组合的一种或多种其它基础油,其可为单独的或者以混合物形式的如下概述的根据API分类中定义的类别的I-V类的矿物或合成来源的油(或者根据ATIEL分类的它们的等同物)。此外,根据本发明的润滑剂组合物中使用的基础油可选自根据ATIEL分类的VI类的合成来源的油。

[0141]		饱和物含量	硫含量	粘度指数(VI)
	I 类矿物油	< 90%	> 0.03%	$80 \leq VI < 120$
	II 类氢化裂解油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
	III 类氢化裂解或 氢化异构化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$\geq 120$
	IV 类	聚 $\alpha$ -烯烃(PAO)		
	V 类	未包括在 I-IV 类的基础物中的酯以及其它基础物		
	VI 类*	(PIO)聚内烯烃		

[0142] \*仅针对ATIEL分类

[0143] 这些油可为植物、动物或矿物来源的油。根据本发明的组合物中的矿物基础油包括通过如下获得的所有类型的基础物:原油的常压和真空蒸馏,之后进行精炼操作例如溶剂萃取(提取)、脱沥青、溶剂脱蜡、氢化处理、氢化裂解和氢化异构化、氢化精制。

[0144] 根据本发明的组合物中的基础油也可为合成油,例如,羧酸和醇的一些酯,可通过费托蜡的氢化异构化获得的GTL基础物,或聚 $\alpha$ -烯烃。用作基础油的聚 $\alpha$ -烯烃例如由具有4-32个碳原子的单体(例如辛烯、癸烯)获得,且具有1.5-15cSt的在100℃下的粘度。它们的重均分子量典型地为250-3000。

[0145] 优选地,根据本发明的润滑剂组合物具有通过标准ASTM D445测量的5.6-16.3cSt (SAE等级20、30和40)、优选9.3-12.5cSt (等级30)的在100℃下的运动粘度。根据一种特别优选的实施方式,根据本发明的组合物为根据SAEJ300分类的等级5W或0W的多级(通用)油。

[0146] 根据本发明的组合物还优选地具有大于130、优选地大于150、优选地大于160的粘度指数(VI)(根据标准ASTM D2270测量)。

[0147] 根据本发明的润滑剂组合物包括相对于润滑剂组合物的总质量的40-80质量%、优选50-75质量%、更优选60-70%的基础油。

[0148] 其它添加剂

[0149] 根据本发明的润滑剂组合物还可包含适合于它们的用途(特别是作为发动机油、优选地用于机动车发动机)的所有类型的添加剂。

[0150] 这些添加剂可单独地或者以添加剂包的形式加入,保证如例如ACEA(欧洲汽车制造商协会)所要求的润滑剂组合物一定的性能水平。这些例如且非限制性地为:

[0151] -保证由在发动机油使用时所形成的氧化副产物构成的不溶性固体污染物被保持悬浮和被除去的分散剂,例如琥珀酰亚胺、琥珀酰亚胺衍生物例如PIB(聚异丁烯)琥珀酰亚胺、或曼尼希碱。

[0152] -减缓使用中油的降解、可导致沉积物形成的降解、淤泥的存在、或油粘度的升高的抗氧化剂。它们起到自由基抑制剂或氢过氧化物破坏剂的作用。在常用的抗氧化剂中,有位阻酚和氨基型抗氧化剂。另一类抗氧化剂是例如如下的油溶性铜化合物抗氧化剂:硫代-或二硫代磷酸铜、羧酸的铜盐、二硫代氨基甲酸铜、磺酸铜、酚铜、乙酰丙酮铜。还使用琥珀

酸或酐的铜(I)和(II)盐。

[0153] -通过如下保护摩擦表面的抗磨添加剂:形成吸附在这些表面上的保护膜。在该类别中还有各种含磷化合物、含硫化合物、含氮化合物、含氯化合物和含硼化合物。

[0154] -摩擦改性剂例如MoDTC、脂肪胺、或者脂肪酸和多元醇的酯例如脂肪酸和甘油的酯、特别是甘油单油酸酯。

[0155] -清洁剂,其典型地为磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐、酚盐、高碱性(overbased)或中性的羧酸盐。

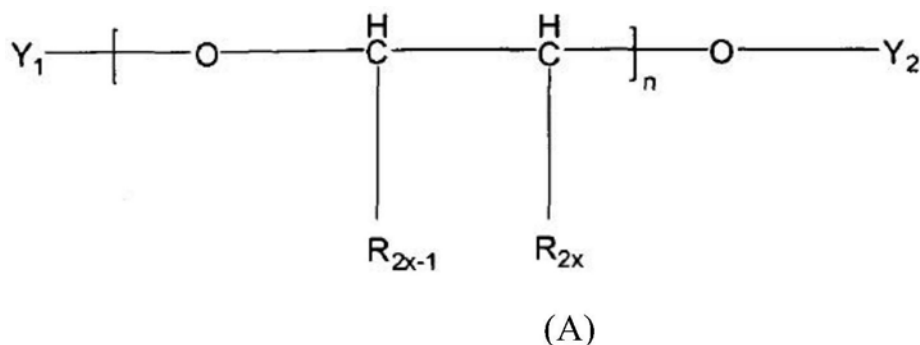
[0156] -以及消泡剂、倾点降低剂、腐蚀抑制剂等。

[0157] 本发明的另一主题为用于润滑发动机的至少一个机械部件的方法,其包括至少一个其中使所述机械部件与至少一种如上定义的润滑剂组合物接触的步骤。这些部件特别是活塞。

[0158] 根据本发明的方法使得可同时获得所述车的令人满意的发动机清洁度和在燃料消耗方面的降低。

[0159] 针对所示润滑组合物的所有特性和优选也适用于本发明的润滑方法。

[0160] 本发明的另一主题有利地涉及至少一种聚亚烷基二醇在润滑剂组合物中以改善发动机清洁度而不提高汽油或柴油燃料消耗、优选地以通过降低汽油或柴油燃料的消耗而改善发动机清洁度的用途,所述聚亚烷基二醇为环氧丁烷和环氧丙烷的共聚物,其中环氧丁烷对环氧丙烷质量比为3:1-1:3的值、优选3:1-1:1的值,所述聚亚烷基二醇具有通式(A):



[0162] 其中

[0163] -Y<sub>1</sub>和Y<sub>2</sub>彼此独立地为氢、或者具有1-30个碳原子的烷基,

[0164] -n表示大于或等于2、优选小于60、优选地范围为5-30、优选地范围为7-15的整数,

[0165] -x表示范围为1到n的一个或多个整数,

[0166] -R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>基团彼此独立地为氢、或者包括1-2个碳原子的烃基,

[0167] -对于x的至少一个值,R<sub>2x-1</sub>和R<sub>2x</sub>中的碳原子数之和等于2。

[0168] 针对所示润滑组合物的所有特性和优选同样适用于根据本发明的至少一种本发明的PAG的用途。

[0169] 实施例

[0170] 实施例1

[0171] 由如下制备对照组合物T<sub>1</sub>以及组合物L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>:

[0172] -III类基础油的混合物,

[0173] -包括ZnDTP型抗磨添加剂、氨基和酚抗氧化剂、琥珀酰亚胺型分散剂、水杨酸盐型清洁剂的添加剂包，

[0174] -二硫代氨基甲酸铝 (MoDTC)，

[0175] -星形的氢化的、苯乙烯/异戊二烯 (HIS) 粘度指数改进剂聚合物，其具有等于498700的质量Mw (根据标准ASTM D5296测量)、具有等于325900的质量Mn (根据标准ASTM D5296测量)、具有等于1.5的多分散指数。

[0176] -用乙烯基吡咯烷酮单元接枝的聚甲基丙烯酸烷基酯 (PAMAd)，其具有等于206900的质量Mw (根据标准ASTM D5296测量)、具有等于75320的质量Mn (根据标准ASTM D5296测量)、具有等于2.7的多分散指数，

[0177] -具有50/50的质量比的B0/P0 (环氧丁烷/环氧丙烷) PAG，其具有等于6cSt的KV100 (根据标准ASTM D445测量) 并且具有根据ASTM D4274标准测量的等于750g/mol的摩尔质量。

[0178] 不同成分的以质量百分数计的比例示于下表I中。调节所述基础油的混合物和粘度指数改进剂聚合物的比例，使得对于等级5W-30而言，润滑剂组合物T<sub>1</sub>、L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>具有相等的粘度。

[0179] 表I

	T <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>
III类基础油的混合物	82.7	74.9	52.7
添加剂包	10.9	10.9	10.9
MoDTC	0.5	0.5	0.5
HIS	3.1	2.9	3.1
PAMA	2.8	2.8	2.8
B0/P0 PAG	—	8	30
总计	100	100	100
KV100 <sup>(1)</sup>	9.87	9.82	9.82
KV40 <sup>(1)</sup>	48.39	48.75	49.71
粘度指数 (VI) <sup>(2)</sup>	192	194	189
HTHS <sup>(3)</sup>	2.99	3.04	3.07

[0181] <sup>(1)</sup> ISO 3104

[0182] <sup>(2)</sup> ISO 2909

[0183] <sup>(3)</sup> CEC L-036

[0184] 然后在运行的DW10C测试发动机上测量润滑剂组合物T<sub>1</sub>、L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>的“燃料经济性”增益 (gain)。该测试的条件如下：

[0185] 扫描不同的发动机速度和负载条件，在这期间测量具体的燃料消耗。运行速度范围为1000-2400rpm。发动机负载范围为16-190N.m。将发动机油和冷却液在不同温度 (45℃、60℃和75℃) 下稳定化以保证测量的良好的再现性。对于各点，将待测试的润滑剂的具体的燃料消耗与5W-30参照油的燃料消耗进行比较。加权平均使得可将由测试润滑剂相对于参照提供的总体增益作为百分数表示。润滑剂组合物T<sub>1</sub>、L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>在燃料消耗方面的增益在表II中给出，其以相对于等级5W-30的参照油的%表示。

[0186] 还通过在以下实验条件下的成漆板焦化试验 (PCT) 实验室测试测量发动机的清洁度:

[0187] 待测试的润滑剂以1mL/分钟的流速在加热至288℃的倾斜的金属板上流动。将100mL体积的油在闭合回路中在该板上泵送24h测试周期。在该测试结束时,将板用溶剂冲洗并且将流动表面上的清漆和碳沉积物通过CRC (Coordinating Research Council) 评级方法评级。结果以从0到10的得分的形式表示,所述得分对应于板的清洁度状态。

[0188] 还通过根据特别地测量活塞的清洁度的方法CEC L-78-99的TDi发动机测试测量发动机的清洁度。

[0189] 润滑剂组合物T<sub>1</sub>、L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>的清洁度结果在表II中给出。

[0190] 表II

[0191]		T <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>
	加权增益	0.8	1.0	0.8
	PCT	7.7	8.7	9.0
	CEC L-78-99Tdi	54 (参照64)	67 (参照65)	—

[0192] 发现,向润滑剂组合物添加8%的B0/PO PAG使得可在等粘度的情况下且对于较小量的粘度指数改进剂聚合物,改善在燃料消耗和清洁度方面的增益。向润滑剂组合物添加30%的B0/PO PAG使得可改善发动机清洁度,但是在燃料消耗方面的增益没有变化。

[0193] 实施例2

[0194] 除了使用如下的另一聚亚烷基二醇之外,由与以上相同的成分制备对照组合物T<sub>2</sub>和组合物C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>:具有50/50的质量比、等于4cSt的KV100 (根据标准ASTM D445测量) 和等于505g/mol的摩尔质量 (根据标准ASTM D4274测量) 的B0/PO PAG。

[0195] 不同成分的以质量百分数计的比例示于下表III中。调节所述基础油的混合物和粘度指数改进剂聚合物的比例,使得对于等级5W-30,润滑剂组合物T<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>具有相等的粘度。

[0196] 然后,在驱动的DW10C测试发动机上测量润滑剂组合物T<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>的“燃料经济性”增益。该测试的条件如下:

[0197] 通过使得可强制实行在750和3000rpm之间的转速的发电机(generator)驱动所述发动机,同时扭矩传感器使得可测量由发动机部件的运动产生的摩擦扭矩。将发动机油和冷却液在不同温度(35℃、50℃、80℃和115℃)下稳定化以保证测量的良好的再现性。对于各速度和各温度,将由测试润滑剂引起的摩擦扭矩与由等级5W-30的参照润滑剂引起的扭矩进行比较。由测试润滑剂获得的最终结果是由相对于参照润滑剂表示的在各操作点的增益的平均获得的。正的增益意味着在发动机中存在更少的摩擦,并且所使用的润滑剂使得可减少燃料消耗。

[0198] 表III

[0199]		T <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
	III类基础油的混合物	83.1	78.9	74.9	67.9	52.8
	添加剂包	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
	MoDTC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	HSI	2.8	2.9	2.9	2.9	2.9

PAMA	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9
PO/BO PAG	—	4	8	15	30
总计	100	100	100	100	100
KV100 <sup>(1)</sup>	9.96	9.86	9.85	9.95	9.79
KV40 <sup>(1)</sup>	50.43	51.50	51.31	51.46	49.84
粘度指数 (VI) <sup>(2)</sup>	189	181	181	184	187
HTHS <sup>(3)</sup>	3.09	2.98	3.03	3.06	3.07
平均FE增益	2.2	2.4	3.1	2.1	1.9

[0200] <sup>(1)</sup> ISO 3104

[0201] <sup>(2)</sup> ISO 2909

[0202] <sup>(3)</sup> CEC L-036

[0203] 发现,添加4%或8%的BO/PO PAG使得可改善这些组合物在燃料消耗方面的增益。大于15%或30%的量提供与对照组合物相同的增益。