[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 00805401.0

[51] Int. Cl.
C10M 105/00 (2006.01)
C10M 105/06 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01)
C10M 107/12 (2006.01)
C10M 107/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239683C

[22] 申请日 2000.2.15 [21] 申请号 00805401.0
[30] 优先权
[32] 1999. 3.24 [33] US [31] 09/275,664
[86] 国际申请 PCT/US2000/003769 2000.2.15
[87] 国际公布 WO2000/058423 英 2000.10.5
[85] 进入国家阶段日期 2001.9.21
[71] 专利权人 埃克森美孚石油公司
地址 美国得克萨斯州
[72] 发明人 D·J·巴亚尔容
R·J·伯格斯塔 A·杰克逊
W·L·麦斯威尔
G·J·约翰斯顿 R·A·帕什
审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

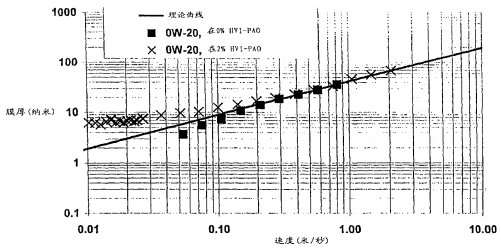
权利要求书 6 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称

高性能发动机润滑油

[57] 摘要

本文描述了一种高性能发动机润滑油和含有两种分子量不同的溶解聚合物组分、并具有 1.5 到 12 厘沲(110C)低粘度的液体润滑油基料的其它液体润滑油。 基料优选单一 PAO 或多种 PAO 和共同构成基料的组分形成的掺混物，所述共同构成基料的组分优选为酯或粘度相似的烷基化芳香烃。 分子量较低的聚合物有高粘弹性的特点，并优选 HVI - PAO；润滑油中所述分子量较低的聚合物在分子量较高的第二聚合物丧失部分或全部增稠能力的情况下，提供了意想不到的高膜厚和优异的磨损保护。将高粘弹性低分子量的聚合物与高分子量的增稠剂组合使用，能生产范围很广的交叉分级(cross - graded)发动机润滑油，特别是 0W 或更佳的低温等级润滑油。 可得到 OW20、OW30、OW40 的交叉分级品或甚至更大范围的交叉分级品，如OW70或更高。



HVI-PAO基润滑油的膜厚性能

1．一种发动机润滑油，其中润滑油使液体在低温具有改进的抗磨性，其特征在于它包括：

50－90 重量％的基料，所述基料包括至少一种选自矿物来源原油，聚α－烯烃，即 PAO，和氢异构化费－托合成的蜡，即 F-T 蜡的物质，所述基料在 100℃的粘度为 1.5 到 12 厘沲，

溶解在液体润滑油基料中的分子量不同的 0.1－20 重量％的第一聚合物和 0.1－5 重量％的第二聚合物，

第一聚合物的分子量比第二聚合物低且粘弹性比第二聚合物高，所述第一聚合物的粘度为 20 到 3000 厘沲，系由α-烯烃在还原性金属催化剂存在下发生聚合反应制得的，

第二聚合物的分子量至少为 100,000，并且在和液体基料相掺混时具有粘度增稠性。

2．如权利要求 1 所述的发动机润滑油，其特征在于所述的基料组分还包括酯或烷基化芳香族化合物。

3．如权利要求 1 所述的发动机润滑油，其特征在于所述的基料组分包括 PAO 和烷基化芳香族化合物。

4．一种合成的发动机润滑油，它能使液体在低温具有改进的抗磨性和提高的粘弹性薄膜厚度，其特征在于它包括：

50－90 重量％的液体润滑油基料，其在 100℃的粘度从 1.5 到 12 厘沲，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 12 厘沲的聚α-烯烃 PAO，

溶解在液体润滑油基料中的分子量不同的 0.1－20 重量％的第一聚合物和 0.1－5 重量％的第二聚合物，

第一聚合物，即 HVI-PAO，包括粘度从 20 到 3000 厘沲、分子量比第二聚合物低、系由α-烯烃在还原性金属催化剂存在下发生聚合反应制得的且具有比第二聚合物更高粘弹性的聚合物，

第二高分子量聚合物在和液体基料掺混时具有粘度增稠性，其分子量至少 100000。

5．如权利要求 4 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于

HVI-PAO 在 100℃的粘度从 40 到 1000 厘沲，

所述第二聚合物包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

6. 如权利要求 5 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于所述的基料组分包括酯。

7. 如权利要求 6 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于所述的基料组分包括烷基化芳香族化合物。

8. 如权利要求 4 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W 的低温粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 20%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

9. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W-20 的粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 10%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 1%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

10. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有能通过 ASTM 序列 VE 测试的 20 或更高的高温粘度等级。

11. 如权利要求 9 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它能通过 ASTM 序列 VE 测试。

12. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W-30 的粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 10%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

13.如权利要求 12 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它能通过 ASTM 序列 VE 测试。

14. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W 的低温粘度等级和至少 50 的高温粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 20%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

15. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W-70 的粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 0.5%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

16. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W-80 的粘度等级，且包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

17. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W-90 的粘度等级，且包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 1.5%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

18. 如权利要求 8 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有 0W-100

的粘度等级，且包括：

从65%到90%的基料组分，它包括至少一种100℃时的粘度从1.5到6厘沲的聚α-烯烃PAO，

从0.1%到15%的HVI-PAO，

从2%到5%第二聚合物，它包括分子量从100,000到1,000,000的嵌段共聚物。

19. 如权利要求4所述的发动机润滑油，其特征在于它具有5W的低温粘度等级和至少50的高温粘度等级，且包括：

从55%到70%的基料组分，它包括至少一种100℃时的粘度从1.5到8厘沲的聚α-烯烃PAO，

从0.1%到20%的HVI-PAO，

从0.1%到5%第二聚合物，它包括分子量从100,000到1,000,000的嵌段共聚物。

20. 如权利要求4所述的发动机润滑油，其特征在于它具有10W的低温粘度等级和至少60的高温粘度等级，且包括：

从55%到70%的基料组分，它包括至少一种100℃时的粘度从1.5到10厘沲的聚α-烯烃PAO，

从0.1%到20%的HVI-PAO，

从0.1%到5%第二聚合物，它包括分子量从100,000到1,000,000的嵌段共聚物。

21. 如权利要求1所述的发动机润滑油，其特征在于所述润滑剂是具有改进抗磨性的发动机润滑油，

所述基料是包括氢异构化蜡的液体润滑剂API组III基料，分子量不同的第一聚合物和第二聚合物溶解在所述液体润滑油基料中。

22. 如权利要求1所述的发动机润滑油，其特征在于所述第二聚合物选自至少一种氢化－苯乙烯－异戊二烯共聚物、基于乙烯和丙烯的橡胶、聚异丁烯、高分子量丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

23. 如权利要求4所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它具有在ASTM序列V-E测试方法的通过级别，并包括：

50－90％的基料，

其中所述 HVI-PAO 在 100℃的粘度为 40－1000 厘沲，所述第二高分子量聚合物包括分子量为 100000－1000000 的嵌段共聚物。

24. 如权利要求 4 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于它按测试方法 ASTM D 3427 具有改进的空气释放性质，其中所述 HVI-PAO 在 100℃的粘度为 1000－3000 厘沲。

25. 如权利要求 23 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于所述高分子量聚合物包括线性嵌段共聚物。

26. 如权利要求 24 所述的合成的发动机润滑油，其特征在于所述高分子量聚合物包括线性嵌段共聚物。

27. 如权利要求 1 所述的发动机润滑油，它具有改进的抗磨性和改进的粘弹性薄膜厚度，其特征在于它包括：

在 100℃的粘度为 1.5－12 厘沲且粘度指数至少 110 的液体矿物油基料，

溶解在所述液体润滑油基料中的分子量不同的第一聚合物和第二聚合物，

所述第一聚合物 HVI-PAO 包括粘度为 20－3000 厘沲、分子量小于所述第二聚合物、系由 α－烯烃在还原性金属催化剂存在下发生聚合反应制成的、粘弹性比第二聚合物高的聚合物，

所述第二聚合物的分子量至少为 100,000，并且在和液体基料相掺混时具有粘度增稠性

28. 如权利要求 27 所述的发动机润滑油，其特征在于所述矿物油基料包括 VI 为至少 120 的 API 组 III 矿物油基料。

29. 如权利要求 28 所述的发动机润滑油，其特征在于所述矿物油基料包括氢异构化的蜡。

30. 如权利要求 1 所述的发动机润滑油，其特征在于它在 ASTM 序列 V-E 测试方法中具有通过级别，并且它包括：

50－90％的基料，

在 100℃的粘度为 40－1000 厘沲的 0.1－20％的 HVI-PAO，

0.1－5％的第二高分子量聚合物，它包括分子量为 100000－1000000 的嵌段共聚物。

31. 如权利要求 1 所述的发动机润滑油，其特征在于所述润滑剂是具有改进

抗磨性的发动机润滑油，所述基料是液体润滑油基料，所述基料包括氢异构化的费一托合成的蜡，分子量不同的所述第一聚合物和第二聚合物溶解在所述液体润滑油基料中。

32. 如权利要求 30 所述的发动机润滑油，其特征在于所述高分子量聚合物包括线性嵌段聚合物。

33. 如权利要求 21 所述的发动机润滑油，其特征在于它在 ASTM 序列 V-E 测试方法 ASTM D5302－00a 中具有通过级别，并且它包括：

50－90％的基料，

在 100℃的粘度为 40－1000 厘沲的 0.1－20％的 HVI-PAO，

0.1－5％的第二高分子量聚合物，它包括分子量为 100000－1000000 的嵌段共聚物。

34. 如权利要求 2 所述的发动机润滑油，其特征在于按 ASTM D3426 测试方法它在 1.0 分钟内夹带空气的最大值少于 3%。

34.如权利要求 21 所述的发动机润滑油，其特征在于它按测试方法 ASTM D3427 具有改进的空气释放性质，其中所述 HVI-PAO 在 100℃的粘度为 1000－3000 厘沲。

35. 如权利要求 21 所述的发动机润滑油，其特征在于所述高分子量聚合物包括线性嵌段共聚物。

36. 如权利要求 21 所述的发动机润滑油，其特征在于按 ASTM D3426 测试方法它在 1.0 分钟内夹带空气的最大值少于 3%。

高性能发动机润滑油

技术领域

本发明涉及用于内燃机的发动机润滑油，特别涉及具有优良抗磨损性和粘度测定性以及其它合乎要求的性质包括在高温、高速和高负荷环境下具有抗氧化性的发动机润滑油。优选的该类发动机润滑油是合成润滑油，但是本发明的优点可延伸到含矿物来源基料的润滑油。

背景技术

人们长期使用来源于低粘度基料、高分子量增稠剂、粘度指数改进剂以及其它组分所组合成的多级发动机润滑油。基于聚α-烯烃(PAO)的合成发动机润滑油在汽车和其它发动机应用中显示出优异的性能和节约的成本。在这些合成润滑油中，由于含有矿物来源的常规润滑油，润滑油的粘度-温度关系是决定性的标准之一，必须在选择用于专门用途的润滑油时予以考虑。*《SAE 发动机润滑油粘度分类-SAE J300》*中描述了如多级发动机润滑油规格的粘度要求。根据 ASTM D5293*《低温下用冷起动模拟机对电动机润滑油表观粘度的测试方法》*测定低温(W)粘度要求，其结果以厘泊(cP)记录。根据 ASTM D445*《透明和不透明液体动力粘度的测试方法》*测定了高温(100℃)粘度，其结果以厘沲(cSt)记录。下表 1 描述了发动机润滑油的公认 SAE 等级的高温和低温要求。

表 1

发动机润滑油粘度等级规格(SAE J300)

SAE 粘度等级	在一定温度下的起始粘度(厘泊) 最大值	100℃时的动力粘度(厘泊) 最小值	最大值
0W	-30° 时 3250	3.8	
5W	-25° 时 3500	3.8	
10W	-20° 时 3500	4.1	
15W	-15° 时 3500	5.6	
20W	-10° 时 4500	5.6	
25W	-5° 时 6000	9.3	
20		5.6	<9.3
30		9.3	<12.5
40		12.5	<16.3
50		16.3	<21.9
60		21.9	<26.1

SAE J300 粘度等级以 SAE60 为终点，但是该范围可用下述关系简单地线性外推，下述关系用于粘度等级超出 J300 以外的规格：

表 1a

延伸的高温粘度等级

粘度等级	动力粘度(厘泊)最小值 (外推超出 SAEJ300 以外)	动力粘度(厘泊)最大值 (外推超出 SAEJ300 以外)
70	26.1	<30
80	30	<35
90	35	<40
100	40	<45
110	45	<50
120	50	<55
130	55	<60
140	60	<65
150	65	<70

SAE J306c 以相似的方式描述了用于车轴和人力操纵传动装置的润滑油粘度测定规格。高温(100℃)粘度的测量根据 ASTM D445 进行。低温粘度值根据 ASTM D5293《*低温下用冷起动模拟机对电动机润滑油表观粘度的测试方法*》确定，其这些结果以厘泊(cP)记录。表 2 总结了车轴和人力操纵传动装置润滑油规格的高温和低温要求。

表 2

车轴/传动装置润滑油的粘度规格(SAE J300)

SAE 粘度等级	粘度为 150,000 厘泊的最大温度，℃	100℃下的动力粘度，厘沲	
		最小值	最大值
70W	-55	-	
75W	-40	4.1	
80W	-26	7.0	
85W	-12	11.0	
90	-	13.5	<24.0
140	-	24.0	<41.0
250	-		

除了粘度温度关系外，发动机润滑油当然也需要其它性能，包括在发动机遇到高温时的抗氧化性、在由燃烧产物而产生的水(它会由于密封环渗漏进入润滑循环系统)存在的情况下的抗水解性，并且因为成品润滑油是基料和添加剂的混合物，所以最终的成品润滑油中应能获得这些性能，从而在它整个使用寿命中拥有所需的性能平衡。

近年来，人们相当关注润滑油在高剪切速率和高压环境下的润摩性能。在高剪切速率下，润滑油接触区会产生严重的剪切稀化，这导致润滑油膜厚度降低而可能离开相对运动的表面，从而使这些环境下的膜厚一直不足。为消除这种趋向，人们希望有一种润滑油组合物通过阻止在高温、高剪切速率及高接触压环境下的剪切稀化，在高温环境下起有效作用，并拥有优良的流变性以提供足够的膜厚和磨损保护。

如上所述，过去用各种添加剂和润滑油的组合物来改进润滑油的性质，特别是用聚合材料来改变矿物来源或合成来源基料的粘度或粘度系数，多年以来已众所周知了。通常用于制造多级润滑油的典型聚合增稠剂包括氢化后的苯乙烯-异戊二

烯嵌段共聚物、基于乙烯和丙烯的橡胶(OCP)、由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯系列的聚合反应制得的聚合物、聚异丁烯和相似物。加入这些聚合增稠剂以使基液的粘度增加到所需等级(高温规格)要求的程度，并增加液体的粘度系数，制造出多级润滑油。

但是在多级润滑油产品中使用高分子量的增稠剂和 VI 改进剂有一系列缺点。首先，这些改进剂比使用它们的基料更易受氧化作用影响，这导致使用时粘度系数和增稠能力进一步下降，并经常形成不需要的沉淀。另外，这些材料易于受高剪切速率和剪应力以及高度临时剪切的影响，这导致轴承中临时粘度或永久粘度丧失和膜厚降低。剪切力产生的临时粘度丧失是和高分子量聚合物溶解有关的的非牛顿粘度测定性的结果。由于聚合物链在高剪切速率下与剪切场同向，所以产生粘度下降，导致弹性流体动力学薄膜的膜厚下降，并减少磨损保护。相反地，牛顿流体的粘度保持不受剪切速率的影响。从润滑油在高温下和剪切速率环境影响下的性能考虑，人们希望润滑油能保持牛顿流变性。

美国专利 No.4,956,122(Watts/Uniroyal)揭示了基于低分子量和高分子量 PAO 混合物的润滑油组合物，它提供了高粘度系数和改进的抗氧化降解性，并阻止了由临时剪切或永久剪切环境造成的粘度丧失。根据该专利的发明描述，润滑油组合物包括高粘度的 PAO 或其它的合成烃，以及低粘度的矿物来源润滑油或 PAO 或其它合成烃如烷基苯。润滑油可选地包括低粘度酯和添加剂套组。如果各种分子量的 PAO 组分的混合物在许多不同应用中都有效，特别是对发动机润滑油性能要求的增加，就需要作进一步减少剪切稀化性的改进。根据现代发动机制造业的发展趋势，发动机在较高的温度下操作，并且所承受的负荷随单位功率输出(千瓦/I)的增大而增大，进一步恶化了剪切稀化环境。

美国专利 Nos.4,827,064 和 4,827,073(Wu)揭示了新型的 PAO 润滑油。这些 PAO 材料通过使用还原价态的铬催化剂制得，它们是烯烃低聚物或聚合物，其特征是有极高的粘度系数，这使它们具有用作润滑油基料的理想性质和作为 VI 改进剂的较高粘度等级。它们优选高粘度系数的 PAO 或 HVI-PAO。已知分子量相对低的 HVI-PAO 材料可用作润滑油基料，而粘度较高的 PAO，一般为 100 厘沲或更高，如在 100 到 1,000 厘沲范围内，已知能十分有效地用作传统 PAO 和其它合成及矿物来源润滑油基料的粘度系数改进剂。

现在我们发现能够将 HVI-PAO 低聚物与润滑油或矿物来源润滑油的组合使用，以及将 PAO 和其它合成的基料与高分子量聚合物(如粘度调节剂和 VI 改进剂)组合

使用，来制造具有粘度增稠性特征的润滑油。在高剪切速率环境下，高负荷的润滑油接触区中，HVI-PAO 组分的优良粘弹性能产生出乎意料的高膜厚。改进后的膜厚提供了出乎意料的磨损保护程度，并在高分子量聚合物丧失部分或全部增稠能力的情况下阻止剪切稀化。在低剪切或无剪切的情况下如低压润滑油循环系统中，除低分子量粘弹性聚合物以外所用的高分子量聚合物，由于其在低分子量聚合物增稠能力很少或没有的情况下的增稠性质，从而增加了大部分润滑油的粘性。因此就能制造出在各种环境下都保持优异性能的多级润滑油和大范围交叉分级润滑油。但需特别注意的是，在高温-高剪切速率的环境下，它们能提供出乎意料的优异磨损保护。

发明概述

本发明的高性能液体润滑油包括具有不同分子量的第一聚合物和第二聚合物，它们溶解在低粘度的液体润滑油基料中。第一聚合物的分子量比第二聚合物低，第二聚合物的第一正应力差出人意料地高，这表示它具有高粘弹性。润滑油中的该聚合物组分在高分子量聚合物丧失部分或全部增稠能力的情况下，例如在高剪切速率下的聚合剂接触区中，能提供出乎意料的高膜厚和出乎意料的优异磨损保护。第二聚合物的分子量比第一聚合物高，第二聚合物在和润滑油中所用的液体基料掺混时具有粘度增稠性，所述基料可以是矿物来源或合成来源，优选 PAO。

在该类型的优选组合物中，基料一般是完全合成的润滑油，该润滑油可以是能使最终掺混物具有设定粘度的单个 PAO 或多种 PAO 掺混物，以及其它组分包括高度粘弹性的聚合物，该聚合物优选上述 HVI-PAO 烯烃聚合物中的一种。高粘弹性组分的粘度大于 PAO 基料，但低于分子量较高的聚合物，分子量较高的聚合物一般是聚合增稠剂，例如上述的氢化后的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、乙烯/丙烯橡胶、聚异丁烯或相似物。该聚合组分的分子量一般在 10,000 到 1,000,000 的范围，更常用的是至少 100,000。

使用高度粘弹性的低分子量聚合物，能制造出大范围的交叉分级发动机润滑油，特别是 0W 或更好的低温等级润滑油。可获得 0W20、0W30、0W40 或甚至更为大范围的交叉分级润滑油，如 0W70 或更高的交叉分级润滑油。交叉分级如 0W70 和 25W70 的发动机润滑油，即使在高度的燃料稀释环境下仍可获得优异的耐磨性，这表示低分子量高粘弹性组分和高分子量聚合物组分的组合使用可防止低粘度基润滑油的燃料稀释对润滑油膜厚变薄的有害影响。本发明的其它特殊成效在于配制粘度极低的高燃烧效率的具有 0W 低温等级值的润滑油，它有 0W-20 或更大范围的交

叉分级如 0W-30，它能通过 ASTM 序列 (Sequence)VE 磨损测试，在 12 天的低温测试期间积聚了大量燃料、水和渗漏出的污染物。虽然粘度极低的 0W-20 或 0W-30 润滑油以前也能通过高温序列 III E 磨损测试，但是它们远远不能通过要求更高的序列 V E 测试。

本发明提供了一种发动机润滑油、轴油、转动油和工业用润滑油，其中润滑油使液体在低温具有改进的抗磨性，其特征在于它包括：

50－90 重量%的基料，所述基料包括至少一种选自矿物来源原油，聚α－烯烃，即 PAO，和氢异构化费－托合成的蜡，即 F-T 蜡的物质，所述基料在 100℃的粘度为 1.5 到 12 厘泊，

溶解在液体润滑油基料中的分子量不同的 0.1－20 重量%的第一聚合物和 0.1－5 重量%的第二聚合物，

第一聚合物的分子量比第二聚合物低且粘弹性比第二聚合物高，所述第一聚合物的粘度为 20 到 3000 厘泊，系由α-烯烃在还原性金属催化剂存在下发生聚合反应制得的，

第二聚合物的分子量至少为 100,000，并且在和液体基料相掺混时具有粘度增稠性。

在本发明的一个实例中，所述的基料组分还包括酯或烷基化芳香族化合物。

在本发明的一个实例中，所述的基料组分包括 PAO 和烷基化芳香族化合物。

在本发明的一个实例中，所述发动机润滑油能使液体在低温具有改进的抗磨性和提高的粘弹性薄膜厚度，其特征在于它包括：

50－90 重量%的液体润滑油基料，其在 100℃的粘度从 1.5 到 12 厘泊，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 12 厘泊的聚α-烯烃(PAO)，

溶解在液体润滑油基料中的分子量不同的 0.1－20 重量%的第一聚合物和 0.1－5 重量%的第二聚合物，

第一聚合物，即 HVI-PAO，包括粘度从 20 到 3000 厘泊、分子量比第二聚合物低、系由α-烯烃在还原性金属催化剂存在下发生聚合反应制得的且具有比第二聚合物更高粘弹性的聚合物，

第二高分子量聚合物在和液体基料掺混时具有粘度增稠性，其分子量至少 100000。

在本发明的一个实例中，HVI-PAO 在 100℃的粘度从 40 到 1000 厘沲，

所述第二聚合物包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的基料组分包括酯。

在本发明的一个实例中，所述的基料组分包括烷基化芳香族化合物。

在本发明的一个实例中，所述发动机润滑油具有 0W 的低温粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α-烯烃 PA)，

从 0.1%到 20%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述合成的发动机润滑油具有 0W-20 的粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 10%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 1%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油具有能通过 ASTM 序列 VE 测试的 20 或更高的高温粘度等级。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油能通过 ASTM 序列 VE 测试。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油具有 0W-30 的粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 10%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油能通过 ASTM 序列 VE 测试。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油它具有 0W 的低温粘度等级和至少 50 的高温粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 20%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，合成的发动机润滑油具有 0W-70 的粘度等级，并包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 0.5%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油具有 0W-80 的粘度等级，且包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，合成的发动机润滑油具有 0W-90 的粘度等级，且包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘沲的聚 α -烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 1.5%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的合成的发动机润滑油具有 0W-100 的粘度等级，且包括：

从 65%到 90%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 6 厘

泊的聚α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 15%的 HVI-PAO，

从 2%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，发动机润滑油具有 5W 的低温粘度等级和至少 50 的高温粘度等级，且包括：

从 55%到 70%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 8 厘泊的聚α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 20%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的发动机润滑油具有 10W 的低温粘度等级和至少 60 的高温粘度等级，且包括：

从 55%到 70%的基料组分，它包括至少一种 100℃时的粘度从 1.5 到 10 厘泊的聚α-烯烃 PAO，

从 0.1%到 20%的 HVI-PAO，

从 0.1%到 5%第二聚合物，它包括分子量从 100,000 到 1,000,000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述润滑剂是具有改进抗磨性的发动机润滑油，

所述基料是包括氢异构化蜡的液体润滑剂 API 组 III 基料，分子量不同的第一聚合物和第二聚合物溶解在所述液体润滑油基料中。

在本发明的一个实例中，所述第二聚合物选自至少一种氢化一苯乙烯一异戊二烯共聚物、基于乙烯和丙烯的橡胶、聚异丁烯、高分子量丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

在本发明的一个实例中，合成的发动机润滑油具有在 ASTM 序列 V-E 测试方法的通过级别，并包括：

50－90％的基料，

其中所述 HVI-PAO 在 100℃的粘度为 40－1000 厘泊，所述第二高分子量聚合物包括分子量为 100000－1000000 的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，合成的发动机润滑油按测试方法 ASTM D 3427 具有改进的空气释放性质，其中所述 HVI-PAO 在 100℃的粘度为 1000－3000 厘泊。

在本发明的一个实例中，所述高分子量聚合物包括线性嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的发动机润滑油具有改进的抗磨性和改进的粘弹性薄膜厚度，其特征在于它包括：

在100℃的粘度为1.5－12厘沲且粘度指数至少110的液体矿物油基料，

溶解在所述液体润滑油基料中的分子量不同的第一聚合物和第二聚合物，

所述第一聚合物HVI-PAO包括粘度为20－3000厘沲、分子量小于所述第二聚合物、系由α－烯烃在还原性金属催化剂存在下发生聚合反应制成的、粘弹性比第二聚合物高的聚合物，

所述第二聚合物的分子量至少为100,000，并且在和液体基料相掺混时具有粘度增稠性

在本发明的一个实例中，所述矿物油基料包括VI为至少120的API组III矿物油基料。

在本发明的一个实例中，所述矿物油基料包括氢异构化的蜡。

在本发明的一个实例中，所述的发动机润滑油在ASTM序列V-E测试方法中具有通过级别，并且它包括：

50－90％的基料，

在100℃的粘度为40－1000厘沲的0.1－20％的HVI-PAO，

0.1－5％的第二高分子量聚合物，它包括分子量为100000－1000000的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述润滑剂是具有改进抗磨性的发动机润滑油，所述基料是液体润滑油基料，所述基料包括氢异构化的费－托合成的蜡，分子量不同的所述第一聚合物和第二聚合物溶解在所述液体润滑油基料中。

在本发明的一个实例中，所述高分子量聚合物包括线性嵌段聚合物。

在本发明的一个实例中，所述的发动机润滑油在ASTM序列V-E测试方法ASTM D5302－00a中具有通过级别，并且它包括：

50－90％的基料，

在100℃的粘度为40－1000厘沲的0.1－20％的HVI-PAO，

0.1－5％的第二高分子量聚合物，它包括分子量为100000－1000000的嵌段共聚物。

在本发明的一个实例中，所述的发动机润滑油按 ASTM D3426 测试方法在 1.0 分钟内夹带空气的最大值少于 3%。

在本发明的一个实例中，所述的发动机润滑油按测试方法 ASTM D3427 具有改进的空气释放性质，其中所述 HVI-PAO 在 100℃的粘度为 1000－3000 厘泊。

附图说明

仅有的一张附图表示由本发明的合成润滑油得到的膜厚改进。

发明详述

总述

本发明的高性能润滑油是高度交叉分级的发动机润滑油，它可基于矿物来源原油或合成来源的基料，但它作为轴用润滑油和传动装置润滑油以及工业用润滑油的优点同样能得到保证。本发明的描述主要涉及代表本发明首要用途的发动机润滑油，但也适用于那些所述的其它类别。依照交叉分级的发动机润滑油，该润滑油可分成两类。第一类是 0W 的低温等级类，表示-30℃时最大值不超过 3250 厘泊的冷起动粘度(ASTM D 5293)。这些 0W 润滑油必须在低温下有很低的粘度以满足在极低温度下所需的流动性。由于符合这部分规格的低粘度基料在用于建立高温粘度等级的 100℃和发动机实际操作温度下仍具有低粘度，所以 0W 的交叉分级油是很难获得的。但是，通过本发明组分的组合，发现能够制造出符合 0W 要求的润滑油，它在实际使用环境下具有优异的耐磨性，在高温产生的剪切稀化环境下表现出良好的膜厚。因此，本发明优异的低温润滑油是 0W 等级润滑油，如 0W20、0W30、0W40 和甚至更高交叉分级润滑油，包括 0W70、0W80、0W90 和 0W100 多级润滑油。如上所述，用 0W-30 级润滑油能通过序列 V E 磨损测试，极好地说明了本发明润滑油具有改进的耐磨性。

本发明的优点在其它要求具有重要的低温性能的润滑油中也能得到保证，例如，高温等级至少为 50 的 5W 润滑油。又如，用和 0W 润滑油相同的方法能很易获得 5W60、5W70 和更高的交叉分级润滑油。

虽然低温性能等级如 0W 或 W 说明了本发明润滑油在高温操作环境下和工业用途中是极为令人满意的，但在实际操作中这种低温等级的粘度特性要转化为对燃料节约的改进。因此，除了能从发动起就提供易启动和改进润滑作用外，本发

明润滑油还能带来更佳的燃料消耗和全面的节约。

一个很重要的因素是，不管是根据设定时间(时间以分钟计，用 ASTM 方法测定在大部分润滑油中达到 0.2%和 0.1%夹带空气的时间)内的夹带空气最大值还是释放空气最大值，本发明润滑油都显示了改进的空气释放特性(ASTM D3427)。由于空气从液体本身被迅速除去，从而使润滑油液体的性能占优势，所以空气夹带性被认为与用本发明润滑油获得的改进的粘弹性和膜厚有关。本发明润滑油的 1.0 分钟(ASTM D3427)内空气保留最大值小于 3%空气，优选少于 2.5%空气，在最优选的情况下少于 2.0%。

基础润滑油

因为本发明润滑油要满足低温粘度的要求，所以所述润滑油中所用的基料应该是相对低粘度的基料，通常在 100℃时低于 10 厘沲(如没有另外规定，说明书中所有的粘度测试都在 100℃时进行)。通常，掺混后基料的粘度在 2 到 12 厘沲的范围。虽然比该范围的粘度低的基料倾向于太易挥发，从而使其难以符合挥发性规格如 NOACK，但该范围粘度可以通过掺混粘度较高的基料和粘度低于 2 厘沲如约 1.5 厘沲的基料获得。例如，可用 2 厘沲和 4 厘沲掺混物或 2 厘沲和 6 厘沲掺混物(标称的)组分。已知 4 到 6 厘沲的基料特别适用于本发明类型。有用的烃基料的粘度系数(VI)通常是 80 或更高，优选 95 或更高，最优选 110 或更高。此外，10%最小量的 VI 为 110 或更高的基料是极为理想的，它能平衡低-VI 基料组分的使用。在某些应用中，50%到 90%可被有效使用，并有可能是优选的。

低粘度的基料可以是矿物来源润滑油基料(一般是略微中性的)或合成的基料。合成的烃基料是优选的，特别是粘度范围是 1.5 到 12 厘沲、VI 通常是 120 或更高的 PAO，无论是单一组分还是掺混的 PAO 都优选。例如，4 厘沲的 PAO 的粘度指数为 120。作为可供选择之一，其它合成的基料也可用，例如，烷基苯和其它烷基化的芳香族如烷基化的二苯醚、烷基化的二苯硫和烷基化的二苯甲烷，虽然目前这些并非是优选的。在所有情况下，发现约 1.5 到 12 厘沲的粘度范围是理想的。也可用其它合成基料，例如在*《合成润滑油》*中所述的那些基本原料，Gunderson 和 Hart. Reinhold Publ. corp.，纽约 1962 年。在烷基化的芳香族原料中，烷基取代基一般是约 8 到 25 个碳原子的烷基基团，通常有 10 到 18 个碳原子，并可能出现达三个这样的取代基，就像 ACS 石油化学预印本 1053-1058，*《聚 n-烷基苯化合物：热稳定和宽液相区液体类别》*中对烷基苯所述，Eapen 等人著. 费城. 1984。三烷基苯如美国 5,055,626 所述，可通过 8 到 12 个碳原子的 1-炔的环二聚合制得。

其它烷基苯述于欧洲 168 534 和 4,658,072。烷基苯已被用作润滑油的基料，特别用于低温应用(北极地区的车辆装置和致冷润滑油)和造纸装置润滑油；它们可市购于线型烷基苯(LAB)的生产厂，如Vista化学公司、Huntsman化学公司、以及Chevron化学公司和 Nippon 润滑油公司。线型烷基苯一般具有良好的低倾点和低温粘度，并且 VI 值大于 100，还对添加剂有良好溶解能力。其它烷基化的芳香族述于如《合成的润滑油和高性能官能液》，Dressler，H.，第五章，(R. L. Shubkin(Ed.)) Marcel Dekker，纽约，1993，它们需要时也能使用。

加氢裂化和加氢异构的润滑油代表了矿物来源润滑油或合成来源润滑油类别，它们用作本发明润滑油是有利的。这些类型的润滑油，归为 API 类 III 基料(至少 90%饱和物，不大于 0.03%的硫，VI 至少 120)，目前是通过加氢裂化和加氢异构化各种矿物来源或合成来源的烃馏分(包括如减压瓦斯油和蜡的馏份)制得的。因为加氢裂化和加氢异构化的蜡来源于高链烷烃蜡状材料，具有高的粘度系数，所以特别适用；此外，它们的特征还在于具有低倾点，这是由于在加氢处理过程产生的异构化反应造成的，该异构化反应还使蜡状的正构链烷烃转化为几乎不呈蜡状的高粘度系数异构链烷烃。因此所得的加氢处理后的润滑油作为润滑油基料具有理想的性能组合。加氢异构化类 III 基料特别理想的类别是加氢异构化的费-托(Fischer-Tropsch)合成过程中得到的蜡。这些蜡是费-托合成法的高沸点残余物，它们是具有符合其合成来源的低含硫量的高链烷烃。用于生产这种基料的加氢处理可用无定形的加氢裂化/加氢异构化催化剂，如专用的润滑油加氢裂化(LHDC)催化剂或结晶的加氢裂化/加氢异构化催化剂中之一，优选沸石催化剂。制造加氢裂化/加氢异构化馏分和加氢裂化/加氢异构化蜡的方法描述在例如美国专利 No. 2,817,693；4,975,177；4,921,594 和 4,897,178 和英国专利 1 429 494；1 350 257；1 440 230 和 1 390 359 中。特别优选的方法描述在欧洲专利 464 546 和 464 547 中。适用费-托合成过程中所得的蜡料的方法描述在美国专利 4,594,172 和 4,943,672 中。

聚 α-烯烃

聚 α-烯烃(PAO)是本发明组合物优选的低粘度基料组分。虽然 PAO 的分子量可制成达 1,000 厘沲(100℃)的粘度，但是已知材料和通常可从供应商(如 Mobil 化学公司)大量购得的 PAO 平均分子量一般从约 250 到约 10,000。PAO 是或者一般包括相对低分子量的氢化聚合物或 α-烯烃的低聚物，α-烯烃包括(但不限于) C_2 到 C_{32} 左右的 α-烯烃，其中 C_8 到约 C_{16} 左右的 α-烯烃，如 1-辛烯、1-癸烯、1-十

二烯和相似物是优选的。虽然范围在C_{14}到C_{18}的较高级烯烃二聚物可用于制得挥发性低到可接受程度的低粘度基料，但优选的聚α-烯烃是聚-1-癸烯和聚-1-十二烯。所需粘度范围在1.5到12厘沲的PAO通常是起始烯烃中占主体的三聚体和四聚体，并有少量较高级的低聚物，这取决于精确的粘度等级和起始低聚物。

PAO流体很易通过将α-烯烃在聚合反应催化剂(如费-托催化剂)存在下发生聚合反应来制得，费-托催化剂包括，例如三氯化铝、三氟化硼或三氟化硼和水的络合物、醇类如乙醇、丙醇或丁醇、羧酸或羧酸酯如乙酸乙酯或丙酸乙酯，本文可方便地使用例如美国专利4,149,178或美国专利3,382,291揭示的方法。其它PAO合成法的描述可见于美国专利：3,742,082(Brennan)；3,769,363(Brennan)；3,876,720 (Heilman)；4,239,930 (Aliphin)；4,367,352 (Watts)；4,413,156 (Watts)；4,434,408 (Larkin)；4,910,355(Shubkin)；4,956,122(Watts)；5,068,487 (Theriot)。美国4,218,330中描述了C14到C18烯烃的二聚物。

酯和其它基础润滑油组分

除了两种聚合组分和低粘度基料组分外，低粘度基料还包括具有类似粘度的其它液体组分，其粘度范围在1.5到12厘沲，矿物来源或合成来源都行，以使最终润滑油获得期望的性能组合。例如，当具有高链烷烃特性的PAO被用作主要的基料组分，可能需要使用具有附加化学官能度的其它组分(例如，芳香族、酯、醚、醇等)，从而使所需的添加剂具有溶解能力和密封膨胀特性。用于润滑油的某些添加剂含有芳香族基团，虽然芳香族本身通常并不会带来最佳的润滑油性能，但为了有足够的溶解能力，基料中还可能需要一些芳香族特性。可通过使用酯如二元酸的单烷醇酯和一元羧酸的多元醇酯，来保证添加剂的溶解性能和密封膨胀特性。前述类型的酯包括，例如二元羧酸和各种醇形成的酯，二元羧酸如苯二甲酸、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，各种醇如丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己基醇等。这些类型酯的具体例子包括己二酸二丁酯，癸二酸二(2-乙基己)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、癸二酸二廿烷酯等。

特别有用的合成酯是那些能通过一个或多个多元醇反应得到的酯，优选受阻多元醇和至少含有4个碳原子的链烷酸形成的酯，如新戊基多元醇类受阻多元醇，可列举新戊基乙二醇、三羟甲基乙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、

季戊四醇和二季戊四醇，链烷酸例如，通常是 C_5 到 C_{30} 的酸类，可列举直饱和脂肪酸，其包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和二十二酸，或相应的支链脂肪酸或不饱和脂肪酸，如油酸。

最合适的合成酯组分是三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇和/或二季戊四醇与一个或多个含 5 到约 10 个碳原子的一元羧酸形成的酯，例如 Mobil P-41 和 P-51 酯(Mobil 化学公司)，它可大量市购。

酯使添加剂具有令人满意的溶解能力和密封膨胀特性的同时，还易于在曲柄箱油中作为燃烧产物积累的少量水分存在的情况下水解。通过将某些烷基化芳香族化合物与 PAO 组合使用，能获得更好性能，这些烷基化芳香族化合物例如烷基苯、烷基亚甲基、烷基二苯醚和二苯硫，其中烷基化萘是优选的。美国专利 5602086 描述了烷基化萘和 PAO 的结合，它的描述涉及烷基化萘(AN)、制造它的方法和 AN/PAO 结合物。

本发明润滑油的基料组分一般占总组分的 50 到 95%(重量)(如果未另行规定，本说明书中所有比例和和百分数都以重量计)，并且更为通常的是在 50 到 85%(重量)的范围内。含有低粘度合成润滑油的基料组分量一般在 65%到 90%，并在需要低温度粘度的润滑油例如 0W 时趋于该范围的高值端，特别是当高粘度 HVI-PAO 作为制剂中所需的高粘度原料的用量很少时。如果 PAO 作为基料中的低粘度组分与酯结合，PAO 和酯的相对用量一般会在约 20:1 到 1:1 的范围，通常是 10:1 到 2:1。如果使用低粘度的烷基芳香族和低粘度烃基料组分结合，PAO：烷基芳香族之比一般从 20:1 到 2:1，通常是 15:1 到 10:1。

粘弹性聚合物

本发明润滑油的第三种特性组分是通常少量存在的具有优良粘弹性的低分子量聚合物。该聚合物以粘弹性为特征。弹性是含聚合物流体的特性，而其大小是分子量、类型和浓度的函数。聚合 VI 改进剂有助于润滑油的弹性，从而益于轴承轴颈的润滑。参见例如，J. Inst. Retrol. Tech. 40, 191 (1954)，ASLE Trans. 4, 97(1961)，ASLE Trans. 8, 179(1965)，Davies 等《*润滑油流变学*》，John Wiley，纽约 1973，65 页和 Trans. Soc. Rheol. 20，65(1976)。对这些有益效果的解释已经理论化了，即在完全流体动力润滑作用下，润滑油的弹性会在轴颈上沿着趋于增加最小膜厚方向产生附加力。这种弹力与由粘度产生的力成直角，并且和粘弹性流体受剪切力时引起的第一正应力差 N_1 有关-N_1 值越大，弹性越高。对于本发

明的润滑油，根据在剪切应力(τ)=10 千帕下的剪切记录(用缝模流变仪，例如 Lodge 应力计(Bannatek 公司，参见 SAE 论文 No.872043)，完全配制的润滑油其 N_1 值应至少是 11，优选是至少 15 千帕。在优选的情况下，N_1 的数值可在至少 18 千帕或甚至更高如至少 25 千帕。相反的是，传统配制润滑油在同样条件下的数值一般低于约 10 千帕。

符合这种需要的优选类别原料是 HVI-PAO 低聚物，上述的美国专利 No.4,827,064 和 4,827,073 描述了该类型。下列美国专利还描述了对这些 HVI-PAO 原料所作的改进和改变：4990709；5254274；5132478；4912272；5264642；5243114；5208403；5057235；5104579；4943383；4906799。这些低聚物可简单概括为用 1-烯烃在金属低聚反应催化剂存在下的低聚反应制得，金属低聚反应催化剂是载体化的还原价态金属。优选的催化剂包括二氧化硅载体上的还原价态铬，它的制备是通过用一氧化碳作为还原剂还原铬。美国专利 4,827,064 和 4,827,073 描述了根据最终低聚物所需粘度所选择的温度下进行的低聚反应。美国专利 5,012,020 和美国专利 5,146,021 中描述了粘度更高的原料的生产方法，其中低聚反应的温度低于 90℃左右，并用于生产分子量更高的低聚物。在所有情况下，低聚物在氢化作用后如果需要减少剩余的不饱和，应具有小于 0.19 的支化指数(美国专利 4,827,064 和 4,827,073 中定义)。

虽然该液体粘弹性聚合物是以分子量相对低和粘度较低的润滑油组分(相对于高分子量聚合物)为特征，但它通常具有处于低粘度基料组分(如低粘度 PAO、酯和/或烷基芳香族)和高分子量聚合物之间的粘度。该粘度的范围通常在约 12 到 3,000 厘沲，如 20 到 1,000 或更通常的，在 40 到 1,000 厘沲；在许多情况下，粘度约 100 到 1,000 厘沲可被有效使用。该组分一般占最终总润滑油约 1.0 到约 25%(重量)，通常是 0.1 到 20，如 0.1 到 15%(重量)。在大多数情况下，虽然至少存在 1%的分子量较高的聚合物，但几乎不能发现分子量相对高的 HVI-PAO 低聚物，所述 HVI-PAO 低聚物对润滑油的空气夹带和空气释放特性(ASTMD-3427)有最好(并且出乎意料)的效果。由于这个原因，为了最佳控制空气夹带和空气释放性，优选具有至少 1,000 厘沲如 1,000 到 3,000 厘沲粘度的 HVI-PAO。

聚合物增稠剂

除了低粘度基料组分和分子量相对低的聚合粘弹性组分，润滑油还包括分子量相对高的组分，它在和分子量较低的基料组分掺混时有明显的粘度增稠性。如上

所述，这些聚合组分的分子量一般在约 10,000 到 1,000,000，通常是 100,000 到 1,000,000。它们通常是氢化的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、基于乙烯和丙烯的橡胶、高分子量的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、和聚异丁烯、以及其它高分子量的原料，它们可溶于基料中，并且在加入到基料时能提供所需的粘度以达到理想的高温粘度等级，如 20、30、40、50、60、70、80、90、100。这些原料根据其型号易于从许多供应厂商购得。

本发明制剂所用的这种类别的优选聚合原料是通过不饱和单体包括苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的阴离子的聚合反应制得的嵌段共聚物。美国专利 No. 5,187,236； 5,268,427； 5,276,100； 5,292,820； 5,352,743； 5,359,009； 5,376,722 和 5,399,629 描述了该类共聚物。嵌段共聚物可以是线型或星型共聚物，并且出于本发明目的，线型嵌段聚合物是优选的。优选的聚合物是异戊二烯-丁二烯和异戊二烯-苯乙烯的阴离子二嵌段和三嵌段共聚物。特别优选的是购自 Shell 化学公司的商品牌号为 Shellvis ™40、Shellvis™ 50 和 Shellvis™ 90 的高分子量聚合组分，它们是线型阴离子共聚物；其中阴离子二嵌段共聚物 Shellvis™ 50 是更优选的。不太优选类别的阴离子嵌段共聚物是星型共聚物，如 Shellvis™ 200、Shellvis™ 260 和 Shellvis™ 300。这些高分子量的固体原料，能以固体聚合物在其它基料组分中的溶液的形式轻易地掺混入润滑油中。高分子量增稠剂量一般占总润滑油 0.1 到 5%，更通常占总油的 0.5 到 3%，这取决于基料组分的粘度和要求的粘度测定，特别是所需的高温等级。由于要求粘度相对低的基料组分和粘度相对高的高温等级，所以需要比使用粘度较高的基料组分时和需要较低数值高温等级时更多的高分子量组分。因此，大范围的交叉分级油如 0W70、0W90 和 0W100 通常比范围较小的交叉分级润滑油需要更多的高分子量聚合物增稠剂，而对高温要求相对低的 0W 润滑油如 0W20 需要相对较少的这种增稠剂。

Klamann 在《*润滑油和相关产品*》，Verlag Chemie，Deerfield Beach，FL；ISBN 0-89573-177-0 中对用作增稠剂或 VI 改进剂的该类高分子量聚合物作了极好的讨论，还很好地讨论了如下所述的其它润滑油添加剂。Parkridge，N. J. (1973) 的 Noyes Data 公司出版的 M. W. Ranney 著《*润滑油添加剂*》也作为参考。

添加剂套组

除了低粘度基料组分、粘弹性聚合物和高分子量增稠剂外，本发明润滑油还包括用来给予或增强成品润滑油所需性能的添加剂套组。用于矿物来源或合成来源

的润滑油的这些添加剂和整个套组的种类通常取决于所用的基料的种类。所需的添加剂种类包括，列举如下：(1)抗氧化剂，(2)分散剂，(3)洗涤剂，(4)腐蚀抑制剂，(5)金属钝化剂，(6)抗磨剂，(7)特压添加剂，(8)倾点下降剂，(9)粘度系数改进剂(VII)，(10)密封相容剂，(11)摩擦改良剂和(12)消泡剂。

使用抗氧化剂可提供氧化稳定性，如前面引用的 Klamann 所指出，大范围的可市购原料都可用于该目的。苯酚抗氧化剂和胺类抗氧化剂是最普通的种类，其中后者是优选的。它们可单独使用或互相组合使用。

苯酚抗氧化剂可能是无灰(无金属)苯酚化合物或某些苯酚化合物的中性或碱性金属盐。典型的苯酚抗氧化剂是受阻苯酚，它们含有空间受阻的羟基，并包括那些二羟基芳基化合物的衍生物，其中羟基互相处于邻位或对位。典型的苯酚抗氧化剂包括由 C_6^+烷基取代的受阻苯酚和这些受阻苯酚的亚烷基偶合衍生物。这种类型的苯酚原料例子是 2-叔丁基-4-庚基苯酚、2-叔丁基-4-辛基苯酚、2-叔丁基-4-十二烷基苯酚、2,6-二叔丁基-4-庚基苯酚、2,6-二叔丁基-4-十二烷基苯酚、2-甲基-6-二叔丁基-4-庚基苯酚、和 2-甲基-6-二叔丁基-4-十二烷基苯酚。邻位偶合苯酚的例子包括：2,2'-二(6-叔丁基-4-庚基苯酚)、2,2'-二(6-叔丁基-4-辛基苯酚)、和 2,2'-二(6-叔丁基-4-十二烷基苯酚)。

可用的非苯酚抗氧化剂包括芳香族胺抗氧化剂，它们既可就这样使用，也可和苯酚组合使用。非苯酚抗氧化剂的典型例子包括：烷基化和非烷基化的芳香族胺如分子式为 $R^3R^4R^5N$ 的芳香族一元胺，其中 R^3 是脂肪族、芳香族或被取代的芳香族基团，R^4 是芳香族或被取代的芳香族基团，并且 R^5 是 H、烷基、芳基或 $R^6S(O)_xR^7$，其中 R^6 是亚烷基、亚烯基或亚芳烷基基团，R^7 是更高级的烷基基团，或烯基、芳基或烷芳基基团，x 是 0、1 或 2。脂肪族基团 R^3 可能含有 1 到 20 个左右的碳原子，并优选含有 6 到 12 个碳原子。脂肪族基团是饱和的。优选 R^3 和 R^4 都是芳香族或被取代的芳香族基团，并且芳香族基团可以是熔融的环状芳香族基团如萘。芳香族基团 R^3 和 R^4 可由其它基团如 S 相连。

典型的芳香族胺抗氧化剂含有至少 6 个碳原子的烷基取代基团。脂肪族基团包括己基、庚基、辛基、壬基和癸基。脂肪族基团通常不含超过 14 个碳原子。用于本发明组合物的胺抗氧化剂普通类型包括二苯胺、苯基萘胺、吩噻嗪、亚氨二苄基和二苯基亚苯基二胺。两种或更多芳香族胺的混合物也适用。也可用聚合胺抗氧化剂。适用于本发明的芳香族胺抗氧化剂的具体例子包括：p,p'-二辛基二苯胺、辛基苯基-β-萘胺、t-辛基苯基-α-萘胺、苯基-α-萘胺、苯基-β-萘胺、p-辛基

苯基-α-萘胺、4-辛基苯基-1-辛基-β-萘胺。

通常抗氧化剂的总量不超过总组合物的10%(重量)，并通常约低于5%(重量)，一般从1到2%(重量)。

分散剂也是用于润滑油的已知类功能性添加剂，它用来保持氧化产物在润滑油中形成悬浮液，防止积累那些会划伤轴承、堵塞油路和造成其它形式损害的残渣，并且防止由酸性燃烧产物的中和作用形成的沉积物和腐蚀磨损。分散剂可以是含灰的，也可以是无灰的，其中无灰类是优选的。许多分散剂从化学上按其特性可分为：酚盐、磺酸盐、硫化酚盐、水杨酸盐、环烷酸盐、硬脂酸盐、氨基甲酸盐、硫代氨基甲酸盐、磷酸的衍生物。特别适用的分散剂种类是烯基琥珀酸衍生物，它一般通过被取代的长链烯基琥珀酸化合物(通常是被取代的琥珀酸酐)和多羟基或聚氨基化合物的反应制得。长链基团通常是聚异丁烯基团，它形成分子的亲油性部位，从而使润滑油具有稳定性。该类分散剂的许多例子是工业上众所周知的，并记载于文献中。描述了该类分散剂的美国专利例如 3,172,892；3,2145,707；3,219,666；3,316,177；3,341,542；3,444,170；3,454,607；3,541,012；3,630,904；3,632,511；3,787,374 和 4,234,435。其它类分散剂描述在美国专利 No. 3,036,003；3,200,107；3,254,025；3,275,554；3,438,757；3,454,555；3,565,804；3,413,347；3,697,574；3,725,277；3,725,480；3,726,882；4,454,059；3,329,658；3,449,250；3,519,565；3,666,730；3,687,849；3,702,300；4,100,082；5,705,458。对分散剂的进一步描述可从例如欧洲专利471 071中找到，在此引入以作参考。

洗涤剂也是重要的添加剂组分，它用来保持总体洁净。如前文的 Klamann 和 Ranney 所述，许多洗涤剂从化学上分析类似于分散剂。Ranney 揭示了大量高碱性金属的各种磺酸盐，它在润滑油中用作洗涤剂/分散剂。C. V. Smalheer 和 R. K. Smith 著，俄亥俄州的克里夫兰 Lezius-Hiles 公司出版的题为《润滑油添加剂》书籍，相似地揭示了用作分散剂/洗涤剂的大量高碱性硫酸盐。

本发明组合物通常不需要腐蚀抑制剂或金属钝化剂，但能够任选地加入，这取决于操作时所遇到的金属类型。它们可大量市购；同样参考前文 Klamann 所述。

抗磨剂以二烷基二硫代磷酸锌为代表，如二异己基二硫代磷酸锌优选加到本发明的组合物中，这是因为虽然低粘度基料中的低分子量和高分子量聚合物的组合会在弹性流体动力环境下增加膜厚，但是添加剂的附加效果在苛刻的操作环境下仍是合乎需要的。

本发明润滑油通常不需要倾点下降剂和粘度系数改进剂(VII)，这是因为低粘

度基料通常具有足够低的倾点，不需要进一步改进该性质了。既作为粘度调节剂又作为 VI 改进剂的高分子量聚合物组分通常与高粘弹性的 HVI-PAO 组分结合，使润滑油有足够高的 VI 值，所以不用进一步增加 VI 了，但是另一个面，该类常规添加剂可任选地使用。前文的 Klamann 已描述了这些类型的添加剂。

密封相容剂通常是需要的，这是由于优选基料的高链烷性质需要用该添加剂来达到密封相容规格。该类的添加剂是可市购的，例如，可按常规量使用的芳香酯，一般其用量是润滑油总量的 0.1 到 5%，通常是 0.5 到 2%，这取决于实际的组合物。

摩擦改良剂(减摩剂)是合乎需要的添加剂类别，而且是可市购的，如各种脂肪酸和/或酯的衍生物。前文的 Klamann 也对它们作了描述。甘油酯如甘油一油酸酯是用于本发明润滑油的优选摩擦改良剂种类；它们适宜以润滑油总量的 0.1 到 1%的量使用。

消泡剂一般为硅酮化合物，它们是可市购的，并能以常规的少量和其它添加剂如破乳剂一起使用；这些组合的添加剂通常用量是少于 1%，并经常少于 0.1%。

实施例 1

根据本发明配制成许多不同粘度等级(SAE，和延伸范围)的润滑油，从而来描述具有优良低温性能的交叉分级润滑油。组合物以重量百分数计。

表 4a

0W 多级发动机润滑油

实施例编号	1-1	1-2	1-3	1-4
粘度等级	0W-20	0W-30	0W-50	0W-60
聚合型增稠剂 1	0.36	0.84		
聚合型增稠剂 2			2.40	2.20
聚合型增稠剂 3				
HVI-PAO，150 厘沲	2.0	2.0	10.00	10.00
PAO，5,6 厘沲	10.0			
PAO,4 厘沲	63.37	73.58	25.37	50.57
PAO,1.7 厘沲			25.00	
酯	-		25.00	25.00
烷基芳香族	8.46	7.05		
性能添加剂套组	15.81	16.53	12.23	12.23
KV@100C(厘沲)	9.10	9.80	20.67	23.10
CCS@-30C(厘泊)	2600	3000	1500	2700
HTHS@150C(厘泊)	2.90	3.00	4.73	5.42

注意：

聚合型增稠剂 1 Shellvis™ 50

聚合型增稠剂 2 Shellvis™ 260

聚合型增稠剂 3 Shellvis™ 300

表 4b

0W 多级发动机润滑油

实施例编号	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
粘度等级	0W70	0W-70	0W-80	0W-90	0W-100
聚合物增稠剂 1	2.74				
聚合物增稠剂 2			3.30	3.36	
聚合物增稠剂 3		2.08			3.12
HVI-PAO，150 厘沲	2.00	10.00	10.00	10.00	10.00
PAO,8 厘沲	1.00				
PAO,5.6 厘沲	1.00				
PAO,4 厘沲	53.89	50.69	24.47	24.41	24.65
PAO,1.7 厘沲			25.00	25.00	25.00
酯	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
性能添加剂套组	14.37	12.23	12.23	12.23	12.23
KV@100C(厘沲)	26.93	27.57	34.04	36.60	44.57
CCS@-30C(厘泊)	3100	2900	2000	2000	1950
HTHS@150C(厘泊)	5.51	5.40	6.37	6.36	6.32

注意：

聚合物增稠剂 1 Shellvis™ 50

聚合物增稠剂 2 Shellvis™ 260

聚合物增稠剂 3 Shellvis™ 300

实施例 2

下表 5 所示的是基于 PAO 的 5W-60 合成润滑油。

表 5

5W-60 发动机润滑油

聚合型增稠剂 1	2.40
HVI-PAO，150 厘沲	8.00
PAO,4 厘沲	49.74
酯	22.80
性能添加剂	17.06
KV@100C(厘沲)	24.0
CCS@-25C(厘泊)	2980
HTHS@150C(厘泊)	5.60

实施例 3

该实施例说明在润滑油中组合使用三种合成组分，可达到通过 ASTN 序列 V-E 测试的潜在能力。该润滑油配制成 0W-30 润滑油，但只要适当改变制剂，其概念也适用于 0W-20 的交叉分级。下表 6 所示的是测试结果。

表 6

序列 VE 发动机的磨损保护性能测试

实施例编号		3-1	3-2
粘度等级		0W-30	0W-30
制剂(重量百分数)			
Shellvis™ 50		0.90	0.78
HVI-PAO，150 厘沲		-	2.00
合成基础润滑油(PAO/芳香族；9/1		84.27	82.39
性能添加剂套组		14.83	14.83
物理性质			
KV@100C(厘沲)	D455-5	9.8	9.8
KV@40C(厘沲)	D455-3	51.0	51.4
粘度系数	D-2270	181	179
CCS@-30C(厘泊)	D5293-6	1980	2110
HTHS@150C(厘泊)		2.88	2.89
序列 VE 测试	范围		
通常发动机油渣	最小值 9.0	7.1	9.5
摇杆盖油渣	最小值 7.0	5.5	9.1
活塞裙清漆	最小值 6.5	7.5	7.2
通常发动机清漆	最小值 5.0	6.0	5.8
凸轮凸角磨损			
最大值	最大值 380	415	28
平均值	最大值 127	189	18
油筛孔堵塞，%	最大值 20	0	0
评定		失败	通过

这些结果说明，本发明润滑油三种组分的组合使用能提供通过序列 V-E 磨损测试所需的特性。

实施例 4

该实施例说明了 HVI-PAO 低聚物的粘度对润滑油空气夹带和空气释放特性的影响。润滑油配制为 5W-30 等级，并按 ASTM D-3472 测试空气释放特性。下表 7 所示的是测试结果。

表 7

按 D3427 测试制剂对空气释放特性的影响

实施例编号	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
粘度等级	10W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30
PAO 100 厘沲	20.25				
HVI-PAO 150 厘沲		20.00			
HVI-PAO 300 厘沲			15.55		
HVI-PAO 1000 厘沲	2.00			9.82	
HVI-PAO 3000 厘沲					6.82
PAO,4 厘沲	47.32	47.57	52.02	57.75	60.75
PAO,6 厘沲	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
酯	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
添加剂套组	14.43	14.43	14.43	14.43	14.43
表 7(续)					
KV@100C(厘沲)	11.78	11.50	11.7	11.58	11.7
CCS@-25C(厘泊)	4630	3090	3150	2440	2100
HTHS@150C(厘泊)	3.92	3.91	4.01	3.93	3.84
ASTM D3427					
最大值%空气@1 分钟	2.51	1.92	1.50	1.60	0.25
达 0.1%空气的时间(最大值)	14.63	11.38	10.10	10.10	1.78
达 0.2%空气的时间(最小值)	12.59	10.27	8.50	8.11	1.25

实施例 5

该实施例说明线型高分子量聚合物与星型聚合物相比对夹带和空气释放特性的影响。被测试的润滑油是用高分子量增稠剂、PAO 基础润滑油和 HVI-PAO 组分的

混合物配制成的 5W-50，下表 8 所示的是其测试结果。

表 8

0W 多级发动机润滑油

实施例编号	5-1	5-2	5-3	5-4
Shellvis™ 50	1.75	1.75		
Shellvis™ 260			1.48	1.48
HVI-PAO 150 厘沲	2.00		2.00	
HVI-PAO 3000 厘沲		6.00		6.50
PAO6	0.80	0.80	0.80	0.80
PAO4	52.23	66.23	52.50	66.00
酯	13.68	13.68	13.68	13.68
性能添加剂套组	11.54	11.54	11.54	11.54
KV@100C(厘沲)	19.75	20.49	20.39	20.79
CCS@-25C(厘泊)	3500	2200	3350	2200
HTHS@150C(厘泊)	5.58	5.37	5.82	5.57
ASTM D3427				
最大值%空气@1 分钟	2.56	2.67	3.39	3.79
达 0.1%空气的时间(最小值)	18.65	12.95	20.94	14.32
达 0.2%空气的时间(最小值)	15.62	10.84	16.98	13.06

上表 8 所示的结果说明，线型聚合增稠剂的空气夹带和空气释放特性较好(如，5-1 和 5-3 相比)，并且使用具有给定聚合物增稠剂的粘度较高的 HVI-PAO 组分有利于更迅速的脱气(如，5-1 和 5-3 相比)。

实施例 6

该实施例表明，通过使用本发明组分的组合可获得膜厚的改进。如下表 9 所示，两种润滑油配料成 SAE 等级 0W20，其中一种润滑油含有 HVI-PAO(150 厘沲)组分，另一种润滑油则不含。在 EHL 环境下的润滑油膜厚在点接触(在园盘上的球)测试装置中用学探测器测量(参考：《在集中接触中对极薄的润滑油膜的测量和研究》，G. J. Johnston、R. Wayte 和 H. A. Spikes 著，《摩擦学学报》，34 卷(1991)，

2，187-194)。图 1 显示了其结果。

表 9

SAE 0W-20 发动机润滑油

实施例编号		6-1	6-2
制剂(重量百分数)			
Shellvis™ 50		0.37	0.36
HVI-PAO，150 厘沲		-	2.00
合成基础润滑油(PAO/芳香族；9/1		83.82	81.83
添加剂套组		15.81	15.81
物理性质			
KV@100C(厘沲)	455-5	8.3	8.6
KV@40C(厘沲)	455-3	43.4	45.9
粘度系数		169	169
CCS@-30C(厘泊)	5293-6	2310	2590
HTHS@150C(厘泊)	4683	2.71	2.64

上表显示了含有 HVI-PAO 组分的本发明润滑油的功效。图 1 绘出了用于含 HVI-PAO 组分的 0W-20 润滑油和其它 0W-20 润滑油的测试装置测出的膜厚(纳米)相对于速度的曲线。该曲线说明在速度较低的弹性流体动力学润滑状态下，高弹性聚合物能有效促进膜厚，因此在该状态下有效减少磨损。而在速度较高的流体动力学润滑状态下，油膜的常规性能足以保证足够的膜厚。

实施例 7

下列各种粘度等级的制剂对比提供了粘弹性比较。

表 10

润滑油的粘弹性

实施例编号		7-1	7-2	7-3	7-4	7-5
粘度等级		-5W-40	0W-30	5W-30	0W-20	0W-30
制剂(重量百分数)						
Shellvis™ 50		1.9				
Acryloid™ 956			8.5	4.5		
HVI-PAO 1000 厘沲					8.00	
HVI-PAO 3000 厘沲						6.00
合成基础润滑油 (PAO/芳香族；3/1		84.45	77.85	81.85	78.35	80.35
添加剂套组		13.65	13.65	13.65	13.65	13.65
物理性质						
KV@100C(厘沲)	D445-5	14.4	11.9	10.9	9.2	10.0
KV@40C(厘沲)	D445-3	71.8	55.4	60.4	45.6	48.2
粘度系数		210	216	173	188	199
CCS@-25C(厘泊)	D5293-5			3000		
CCS@-30C(厘泊)	D5293-6	1880	2410		2600	2520
CCS@-35C(厘泊)		3210				
HTHS@150C(厘泊)	D4683	3.3	3.2	3.3	3.2	3.3
粘弹性						
第一正应力差，N_1(千帕)，@剪切应力＝10 千帕		4	8	11	18	28

上表 10 中，都属 0W30 等级的制剂 7-2 和 7-5 的比较显示，HVI-PAO 组分和高数值的粘弹性有关，它反过来也和完全配制的润滑油中改进的膜厚有关。制剂 7-4 也显示 HVI-PAO 组分和高数值的粘弹性有关。

实施例 8

该实施例说明含有 HVI-PAO 组分的大范围交叉分级润滑油获得改进的空气夹带和空气释放特性的潜在能力。这两种润滑油是用线型和星型聚合物型增稠剂配成。

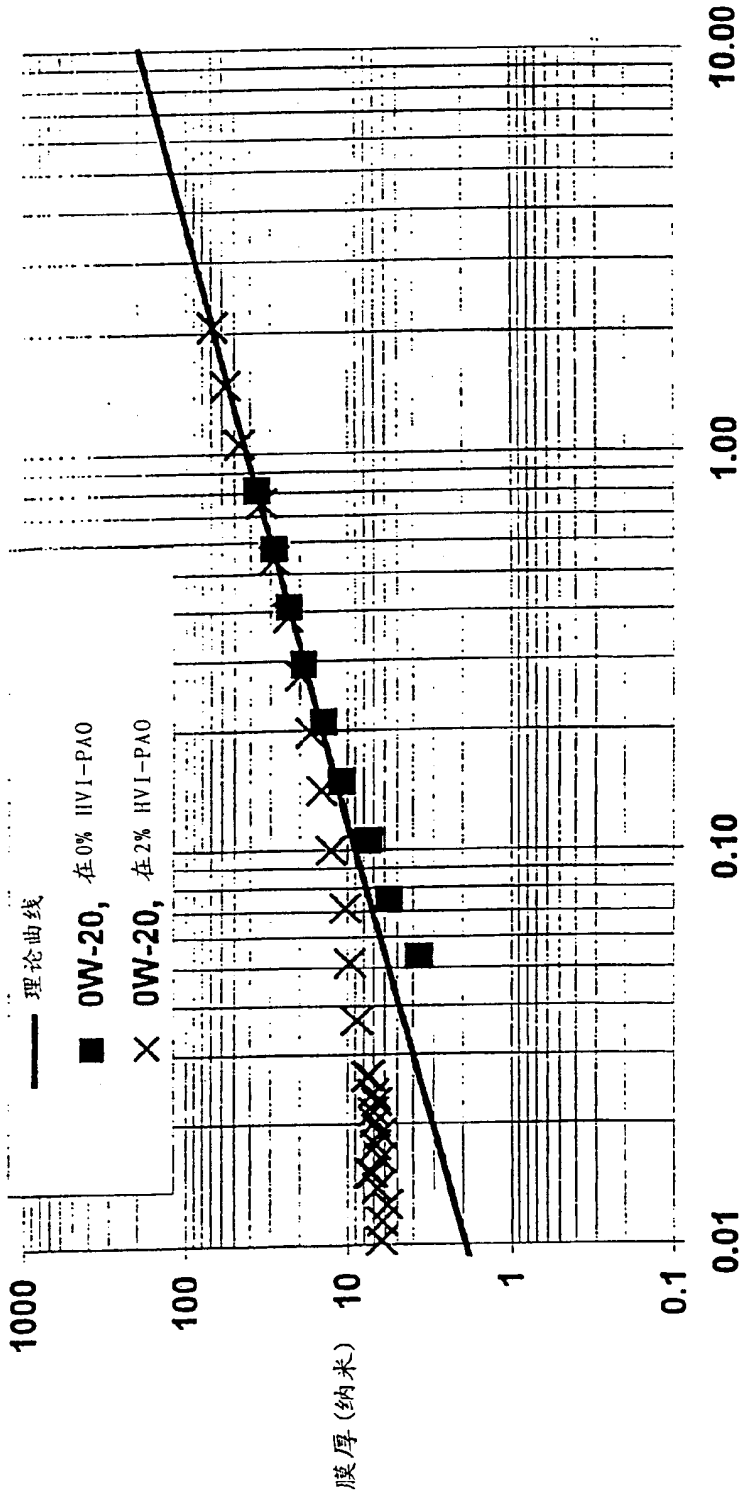


图 1 HVI-PAO基润滑油的膜厚性能