

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 16 日 (16.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/010987 A1

(51) 国际专利分类号:

C10M 169/04 (2006.01) **C10N 30/18** (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01) **C10N 40/25** (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/072460

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 16 日 (16.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310846962.8 2023年7月11日 (11.07.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 金理力 (**JIN, Lili**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。徐瑞

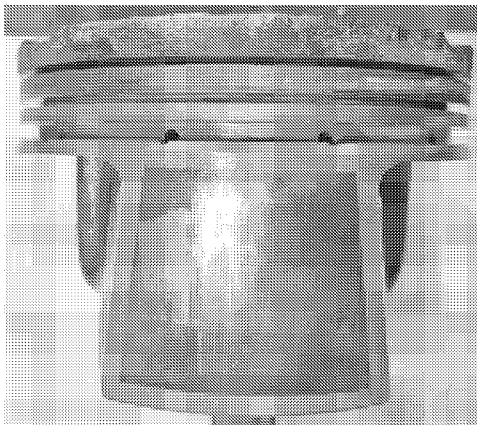
峰 (**XU, Ruifeng**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。金志良 (**JIN, Zhiliang**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。吕会英 (**LV, Huiying**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。薛卫国 (**XUE, Weiguo**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。黄卿 (**HUANG, Qing**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。刘玉峰 (**LIU, Yufeng**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (**BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.**); 中国北京市西城区金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) **Title:** ALCOHOL-RESISTANT LOW-VISCOSITY LUBRICATING OIL COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种耐醇型低黏度的润滑油组合物及其应用



[图 1]

(57) **Abstract:** An alcohol-resistant low-viscosity lubricating oil composition and the use thereof. The components of the lubricating oil composition include: 0.6-1.0% of a metal detergent, 6.0-10.0% of an ashless dispersant, 0.5-2.0% of an antioxidant anti-wear agent, 1.0-2.0% of a metal deactivator, 0.2-1.0% of an extreme-pressure anti-wear agent, 3.0-5.0% of a viscosity index improver, 0.1-0.2% of a pour point depressant, 0.001-0.010% of an anti-foaming agent, and 30.0-50.0% of a CTL base oil, the balance being an API group III base oil. The lubricating oil composition has good wear-resistant durability and low-temperature cold start performance.

(57) 摘要: 一种耐醇型低黏度的润滑油组合物及其应用, 其中润滑油组合物的组成包括: 0.6-1.0% 金属清净剂、6.0-10.0% 无灰分散剂、0.5-2.0% 抗氧抗磨剂、1.0-2.0% 金属减活剂、0.2-1.0% 极压抗磨剂、3.0-5.0% 黏指剂、0.1-0.2% 降凝剂、0.001-0.010% 抗泡剂、30.0-50.0% CTL 基础油、余量为 API III 类基础油。润滑油组合物具有优异的抗磨耐久性和低温冷启动性。

[见续页]

WO 2025/010987 A1

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称: 一种耐醇型低黏度的润滑油组合物及其应用技术领域

[0001] 本发明属于润滑油技术领域, 具体涉及一种性能满足M100甲醇乘用车发动机润滑要求的润滑油组合物。

背景技术

[0002] 目前M100乘用车甲醇机油产品黏度级别是5W-30, 随着甲醇机油推广面的扩大, 在寒冷地区冬季(-36℃)用油出现了冷启动性差(5s内不启动), 启动磨损大的问题(机油流动性差, 不能及时到达机件表面起到润滑效果)。同时, 为满足机油换油里程进一步延长的需求, 对油品的抗磨性能有了更高要求。

[0003] 发明内容

[0004] 为了解决上述问题, 本发明的目的在于提供一种耐醇型低黏度的润滑油组合物及其应用, 该润滑油组合物具有优异的抗磨耐久性和低温冷启动性。

[0005] 为了达到上述目的, 本发明对润滑油组合物中的各类型添加剂和不同类型基础油进行了系统研究, 并对各组分间的相互作用和关系进行了全面系统地研究, 把如何解决油品抗磨持久性作为重点攻克目标之一, 通过有效组合基础油、极压抗磨剂、抗氧抗磨剂、金属减活剂等, 成功解决了润滑油在甲醇、甲酸、水存在下的抗磨性能下降和甲醇发动机低温冷启动性差的问题。

[0006] 本发明提供了一种耐醇型低黏度的润滑油组合物, 以该润滑油组合物的总质量为100%计算, 其组成包括: 0.6-1.0%金属清净剂(组分A)、6.0-10.0%无灰分散剂(组分B)、0.5-2.0%抗氧抗磨剂(组分C)、1.0-2.0%金属减活剂(组分D)、0.2-1.0%极压抗磨剂(组分E)、3.0-5.0%黏指剂(组分F, 也可称为黏度指数改进剂)、0.1-0.2%降凝剂(组分G)、0.001-0.010%抗泡剂(组分H)、30.0-50.0%CTL基础油(组分I)、余量为API III类基础油(组分J); 其中, 所述抗氧抗磨剂包括碱性二硫代磷酸锌、胺类无灰抗氧剂、酚类无灰抗氧剂; 所述金属减活剂包括噻二唑型金属减活剂和甲基苯三唑型金属减活剂; 所述极压抗磨剂包括硫醚型极压抗磨

剂；所述抗氧抗磨剂中，所述碱性二硫代磷酸锌的硫磷比为1.8–1.9，锌磷比为1.1–1.2；所述极压抗磨剂中，所述硫醚型极压抗磨剂的硫含量为14.0–15.0%。

[0007] 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述碱性二硫代磷酸锌为碱式硫磷双辛伯烷基锌盐。

[0008] 本发明对不同类型的抗氧抗磨剂进行了大量的研究工作，抗氧抗磨剂为胺类无灰抗氧剂、酚类无灰抗氧剂、碱性二硫代磷酸锌的混合物。二硫代磷酸锌具有优良的抗氧、抗磨、抗腐蚀性能，一般认为是通过捕捉自由基和分解氢过氧化物来起到抗氧作用的，因甲醇燃料的特性，燃烧产物水的增多大大影响了中性ZDDP的抗氧抗磨性，经试验室研究，碱性二硫代磷酸锌例如碱式硫磷双辛伯烷基锌盐，在水、醇、酸存在下，表现出了较好的体系稳定性和抗磨损性，且与胺类无灰抗氧剂、酚类无灰抗氧剂有较好的协同效果，特别适用于甲醇燃料发动机油。无灰抗氧剂可以为过氧化物自由基提供氢原子，破坏或阻止链的增长，同时生成低能态稳定的自由基，无灰抗氧剂间也存在协同效应，其酚类抗氧剂与胺类抗氧剂共同使用时具有明显的协合效应，因为酚有助于芳胺的再生。本发明对抗氧抗磨剂的加量限定为0.5–2.0%，其优选的适宜范围为0.5–1.8%。

[0009] 油品在使用过程中，由于有氧存在，受热、光的作用，使油品氧化变质，若润滑油中含有金属，如铜、铁等，这些金属特别是金属离子会加速油品的氧化速度，生成酸、油泥和沉淀，使金属部件产生腐蚀、磨损。为了避免金属离子对润滑油的自动氧化的催化加速作用，本发明对不同类型的金属减活剂进行了大量的筛选和复配工作，金属减活剂为噻二唑型金属减活剂和甲基苯三唑型金属减活剂的混合物。苯三唑是有色金属铜和银的抑制剂，它能与铜生成螯合物，是有效的金属减活剂，但油溶性差，为了改善其油溶性，发展了苯三唑的衍生物，其与酚型抗氧剂(2,6-二叔丁基对甲酚)复合使用，有突出的增效作用。噻二唑型金属减活剂是铜的腐蚀抑制剂，具有捕集活性硫的作用，从而起到金属减活作用，含有二硫键，可在金属表面形成硫化膜，抑制金属对油品的氧化催化作用，大幅度提高氧化寿命，改善水解安定性。本发明对金属减活剂的加量限定约占润滑油组合物总重量的1.0–2.0%。

- [0010] 为使组合物具备优异的抗磨性能，不同类型的抗磨剂间如何取舍及加入比例的复配非常关键。例如硫化烯烃抗磨剂抗烧结负荷高，耐热性好，但抗磨性能差；氯化石蜡抗磨性、极压性好，活性强，但稳定性差，易引起腐蚀，有毒性；磷酸酯胺盐抗磨剂性能越好，但其热稳定性越差；纳米颗粒存在溶解性不佳，稳定性差的问题。本发明中极压抗磨剂为一种硫醚型极压抗磨剂(例如二苄基二硫醚等)，其硫含量在14.0–15.0%。硫醚型有机羧酸酯也可作为本申请的硫醚型极压抗磨剂，其由于酯类油分子中存在具有较高活性的极性基团“酯基”，它对富电子的金属表面有良好的吸附作用，有利于润滑油膜的铺展和保持，抗磨性能突出，耐热性好，热稳定性好，腐蚀性低，可有效解决因甲醇、甲酸、水带来的传统抗磨剂失效问题。本发明对极压抗磨剂的加量限定0.2–1.0%，其优选的适宜范围为0.2–0.8%。
- [0011] 根据本发明的具体实施方案，优选地，以所述抗氧抗磨剂质量为100%计算，所述抗氧抗磨剂包括40–60%碱性二硫代磷酸锌、20–30%胺类无灰抗氧剂、10–20%酚类无灰抗氧剂；所述金属减活剂中，噻二唑型金属减活剂和甲基苯三唑型金属减活剂的质量比为1:2–2:1。
- [0012] 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述润滑油组合物的组成包括：0.7–1.0%金属清净剂、6.0–8.0%无灰分散剂、0.5–1.8%抗氧抗磨剂、1.0–2.0%金属减活剂、0.2–0.8%极压抗磨剂、3.0–5.0%黏指剂、0.1–0.2%降凝剂、0.001–0.010%抗泡剂、30.0–40.0%CTL基础油、余量为API III类基础油(优选为30–60%)。
- [0013] 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述金属清净剂包括钙盐和镁盐。
- [0014] 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述钙盐包括水杨酸钙和/或磺酸钙，所述镁盐包括水杨酸镁和/或磺酸镁。磺酸盐用于发动机油中，能够中和发动机使用过程形成的酸性氧化物，并在高温条件下抑制润滑油氧化变质或减少活塞环区表面高温沉积物的生成，使发动机内部保持清净，同时可使润滑油氧化及燃料不完全燃烧所生成的非油溶性胶质或氧化物单质增溶于油内，从而抑制生成漆膜、积碳、和油泥等沉积物的倾向。烷基水杨酸盐是在烷基酚上引入羧基，并将金属由羟基位置转到羧基位置，这种转变使得其分子极性极强，高温清净性大为提高，具有良好的高温清净性，一定的低温分散、抗氧化抗腐蚀、

极压抗磨及与其它剂具有良好的协合作用等特点。不同种类的清净剂复配，可发挥添加剂协同效果，在保证油品具备一定的碱值来中和酸性物质外，还能具有较好的清净性、防锈性和低的硫酸盐灰分。本发明中金属清净剂约占组合物总重量的0.6–1.0%，其优选的适宜范围为0.7–1.0%。用量过少，会造成油品清净性能下降，碱值偏低，润滑油使用寿命缩短的后果，用量过多，会使润滑油灰分升高，增大低速早燃出现的频次，影响其他功能添加剂的作用发挥，且无其他有益效果。

[0015] 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述无灰分散剂包括聚异丁烯丁二酰亚胺，更优选为高氮高碱值高分子聚异丁烯丁二酰亚胺，其氮含量为1.8–2.2%，碱值为46–55mgKOH/g。无灰分散剂是一种表面活性剂，主要是用来分散发动机中产生的污染物，以确保油品能够自由地流动。无灰分散剂的分散性可以帮助发动机保持清洁，并且在某些情况下，有助于维持活塞的清洁。不同种类的分散剂对油泥和沉积物的分散效果各不相同，高碱值高分子类分散剂一般对高温下生成的沉积物具有较好的分散效果，而一般分子量的分散剂对低温下生成的油泥分散效果更好。本发明无灰分散剂选用的为较高氮含量和碱值的高分子聚异丁烯丁二酰亚胺，除了具有更好的分散效果外，也能辅助降低ZDDP的性能衰败，协同极压抗磨剂的抗磨效果，增大机油的碱值存量。无灰分散剂约占组合物总重量的6.0–10.0%，其优选的适宜范围为6.0–8.0%。用量过少，会造成油品分散性能下降，发动机机件表面沉积物增多，油底壳油泥较厚的后果，用量过多，会造成添加剂浪费，且影响到润滑油中其他功能添加剂的效果，且无其他有益效果。

[0016] 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述黏指剂包括乙烯丙烯共聚物，例如RHY615、9230F等。润滑油的性能与黏指剂的类型及剪切稳定性都息息相关，本发明的黏指剂优选选用剪切指数为20的乙烯丙烯共聚物。本发明黏指剂约占组合物总重量的3.0–5.0%。用量过少，会造成黏度较低，油膜厚度及稳定性下降，在实际使用中油品抗磨性能降低的后果，用量过多，会造成添加剂浪费，使油品黏度偏大，造成低温性能和清净性能下降的后果，且无其他有益效果。

- [0017] 根据本发明的具体实施方案,优选地,所述降凝剂包括聚甲基丙烯酸酯。降凝剂的加入会降低润滑油的倾点,提高油品在低温环境下的使用效果。本发明对降凝剂的加量不作特别的限定,通常为润滑油组合物总质量的0.1–0.2%,如果该值低于0.1%,则用量过少,会造成润滑油倾点不满足标准要求,影响低温环境下的流动性。
- [0018] 根据本发明的具体实施方案,优选地,所述抗泡剂包括二甲基硅油。抗泡剂可降低润滑油在实际使用过程中因机械搅拌生成泡沫的现象,避免在使用中因生成大量泡沫造成发动机机件部分油膜破裂发生磨损的问题。本发明对抗泡剂的加量不作特别的限定,通常为润滑油组合物总质量的0.001–0.010%,如果该值低于0.001%,则用量过少,会造成抗泡性下降,如果该值高于0.010%,则用量过多,会造成添加剂浪费的后果,且无其他有益效果。
- [0019] 根据本发明的具体实施方案,优选地,所述CTL基础油为100℃运动黏度是3.8–4.2mm²/s的煤制合成油,更优选为4mm²/s。
- [0020] 根据本发明的具体实施方案,优选地,所述API III类基础油为100℃运动黏度是3.8–4.3mm²/s的API III类加氢裂化基础油,更优选为4mm²/s。
- [0021] 根据本发明的具体实施方案,优选地,所述润滑油组合物的硫含量为0.20–0.30 wt%,磷含量为0.06–0.07 wt%,碱值为9.0–11.0 mgKOH/g,硫酸盐灰分为0.4–0.6 wt%,在M100甲醇发动机依照NB/SH/T 0189进行120小时耐久试验结束后润滑油组合物的四球磨斑直径在0.8 mm以下,在–36℃下3.5秒内启动甲醇发动机。
- [0022] 根据本发明的具体实施方案,优选地,以上涉及的基础油为性能满足API III类基础油标准要求的两种高黏度指数基础油组合物。
- [0023] 本发明还提供了上述润滑油组合物在M100甲醇乘用车发动机中的应用。
- [0024] 本发明在基于添加剂作用机理的基础上,通过多种模拟试验手段,对不同类型添加剂间及同种类型不同组成的添加剂间进行了系统繁杂的筛选和优化复配,通过实验室模拟试验、M100甲醇发动机耐久试验测试最终解决了关键技术难题,通过引入和调整添加剂类型及比例,提高了添加剂间的协同效应,与现有市售产品相比,具有更优的抗磨性能、低温冷启动性能,满足M100甲醇发动机

润滑要求，在M100甲醇发动机耐久性试验中表现出了更优异的抗磨耐久性，在严寒地区的低温冷启动性更优，解决了甲醇机油低黏度和长换油期使用需求。

附图说明

- [0025] 图1为活塞承压面照片；
- [0026] 图2为活塞非承压面照片；
- [0027] 图3为油底壳照片。

具体实施方式

- [0028] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。
- [0029] 为了筛选基础油和添加剂组分，本发明在实验室采用了PDSC(诱导期)、磨斑直径、低温动力黏度等试验方法，分别评价油品的氧化安定性、抗磨损性和低温流动性。模拟试验条件分别是：PDSC氧化诱导期设定温度210℃，模板直径为392N、低温动力黏度测试温度-35℃。
- [0030] 实施例1：
- [0031] 本实施例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为：
- [0032] 碱值为265-295的水杨酸钙0.5Kg；
- [0033] 碱值为395-430的磺酸镁0.5Kg；
- [0034] 高分子聚异丁烯丁二酰亚胺(碱值46mgKOH/g，氮含量1.8%)8.0Kg；
- [0035] 碱式硫磷双辛伯烷基锌盐(硫磷比1.80，锌磷比1.1)0.9Kg；
- [0036] 对,对-二异辛基二苯胺和酯型受阻酚(VANLUBE BHC)的混合物(质量比1:1)1.0Kg；
- [0037] N,N-二(2-乙基己基)-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的混合物(质量比1:1)1.8Kg；
- [0038] 二苄基二硫醚抗磨剂(硫含量为14%)0.8Kg；
- [0039] 乙丙共聚物黏指剂(RHY615)4.0Kg；
- [0040] 聚甲基丙烯酸酯0.2Kg；
- [0041] 二甲基硅油抗泡剂0.005Kg；

- [0042] CTL基础油(100℃黏度3.8–4.2mm²/s)40.0Kg;
- [0043] APIⅢ类加氢基础油(100℃黏度3.8–4.3mm²/s)42.195Kg;
- [0044] 本实施例润滑油组合物的硫含量为0.28%，磷含量为0.067%。
- [0045] 实施例2:
- [0046] 本实施例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0047] 碱值为320–360的水杨酸钙0.5Kg;
- [0048] 碱值为400的烷基水杨酸镁0.4Kg;
- [0049] 高分子聚异丁烯丁二酰亚胺(碱值48mgKOH/g，氮含量1.8%)10.0Kg;
- [0050] 碱式硫磷双辛伯烷基锌盐(硫磷比1.9，锌磷比1.1)1.0Kg;
- [0051] 对,对-二异辛基二苯胺和酯型受阻酚(VANLUBE BHC)的混合物(质量比1:1)1.0Kg;
- [0052] N,N-二(2-乙基己基)-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑混合物(质量比1:1)2.0Kg;
- [0053] 二苄基二硫醚抗磨剂(硫含量为14%)0.5Kg;
- [0054] 乙丙共聚物黏指剂(9230F)4.0Kg;
- [0055] 聚甲基丙烯酸酯0.2Kg;
- [0056] 二甲基硅油抗泡剂0.005Kg;
- [0057] CTL基础油(100℃黏度3.8–4.2mm²/s)40.0Kg;
- [0058] APIⅢ类加氢基础油(100℃黏度3.8–4.3mm²/s)40.395Kg;
- [0059] 本实施例润滑油组合物的硫含量为0.27%，磷含量为0.070%。
- [0060] 实施例3:
- [0061] 本实施例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0062] 将上述实施例2中的碱值为400的烷基水杨酸镁用碱值为395–430的磺酸镁替换，其它组分与质量相同。本实施例润滑油组合物的硫含量为0.30%，磷含量为0.068%。
- [0063] 实施例4:
- [0064] 本实施例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0065] 碱值为265–295的水杨酸钙0.7Kg;

- [0066] 碱值为395-430的磺酸镁0.3Kg;
- [0067] 高分子聚异丁烯丁二酰亚胺(碱值47mgKOH/g, 氮含量2.1%)6.0Kg;
- [0068] 碱式硫磷双辛伯烷基锌盐(硫磷比1.8, 锌磷比1.1)1.0Kg;
- [0069] 对,对-二异辛基二苯胺和酯型受阻酚(VANLUBE BHC)的混合物(质量比1:1)0.8 Kg;
- [0070] N,N-二(2-乙基己基)-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的混合物(质量比1:1)1.0Kg;
- [0071] 二苄基二硫醚抗磨剂(硫含量为14%)0.6Kg;
- [0072] 乙丙共聚物黏指剂(RHY615)5.0Kg;
- [0073] 聚甲基丙烯酸酯0.2Kg;
- [0074] 二甲基硅油抗泡剂0.006Kg;
- [0075] CTL基础油(100℃黏度3.8-4.2mm²/s)50.0Kg;
- [0076] API III 类加氢基础油(100℃黏度3.8-4.3mm²/s)34.394Kg;
- [0077] 本实施例润滑油组合物的硫含量为0.22%, 磷含量为0.066%。
- [0078] 实施例5:
- [0079] 本实施例提供一种润滑油组合物, 其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0080] 碱值为320-360的水杨酸钙0.3Kg;
- [0081] 碱值为400的烷基水杨酸镁0.6Kg;
- [0082] 高分子聚异丁烯丁二酰亚胺(碱值46mgKOH/g, 氮含量1.8%)7.0Kg;
- [0083] 碱式硫磷双辛伯烷基锌盐(硫磷比1.8, 锌磷比1.1)1.0Kg;
- [0084] 对,对-二异辛基二苯胺和酯型受阻酚(VANLUBE BHC)的混合物(质量比1:1)1.0 Kg;
- [0085] N,N-二(2-乙基己基)-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑混合物(质量比1:1)1.5Kg;
- [0086] 二苄基二硫醚抗磨剂(硫含量为14%)0.8Kg;
- [0087] 乙丙共聚物黏指剂(9230F)4.0Kg;
- [0088] 聚甲基丙烯酸酯0.1Kg;
- [0089] 二甲基硅油抗泡剂0.005Kg;

- [0090] CTL基础油(100℃黏度3.8–4.2mm²/s)45.0Kg;
- [0091] APIⅢ类加氢基础油(100℃黏度3.8–4.3mm²/s)38.695Kg;
- [0092] 本实施例润滑油组合物的硫含量为0.26%，磷含量为0.071%。
- [0093] 对比例1:
- [0094] 本对比例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0095] 将上述实施例1中的碱式硫磷双辛伯烷基锌盐用硫磷比为2.1的硫磷仲烷基锌盐替代，其它组分与质量相同。本对比例润滑油组合物的硫含量为0.35%，磷含量为0.080%。
- [0096] 对比例2:
- [0097] 本对比例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0098] 将上述实施例1中的碱式硫磷双辛伯烷基锌盐用硫磷比为2.1的硫磷仲烷基锌盐替代，高分子聚异丁烯丁二酰亚胺替代为碱值为16的硼化丁二酰亚胺分散剂，其它组分与质量相同。本对比例润滑油组合物的硫含量为0.33%，磷含量为0.081%。
- [0099] 对比例3:
- [0100] 本对比例提供一种润滑油组合物，其100Kg所用的原料及其质量为:
- [0101] 将上述实施例1中的CTL基础油替换为APIⅢ类加氢基础油(100℃黏度5.8–6.2mm²/s)，其它组分与质量相同。本对比例润滑油组合物的硫含量为0.28%，磷含量为0.070%。
- [0102] 为验证本发明的效果，采用本发明实施例制备的发动机润滑油进行了实验室模拟性能评价和发动机台架试验，试验结果见表1:
- [0103] 1、润滑油组合物实验室性能评价
- [0104] 表1润滑油组合物性能评价结果

项目	实施例					对比例			市售 5W-30 甲 醇机油	试验方法
	1	2	3	4	5	1	2	3		
碱值/(mgKOH/g)	11.0	10.8	10.5	9.8	10.1	10.9	8.6	10.9	8.8	SH/T 0251
硫酸盐灰分/% (质量分数)	0.54	0.52	0.52	0.58	0.54	0.54	0.52	0.53	0.65	GB/T 2433
PDSC(210℃) /min	29.0	28.0	28.0	27	26	29.0	27.0	27.0	26.0	SH/T 0719
加入一定比例 0.2%甲醇、 0.1%甲酸、0.2%水后，磨斑 直径 (392N) /mm	0.58	0.57	0.60	0.63	0.61	0.82	卡咬	0.59	0.65	NB/SH/T 0189
M100 甲醇发动机(1.8L)120 小时耐久试验后	0.78	/	/	/	/	/	/	/	0.88(100h)	

CCS(-35℃)/mm ² /s	4380	4650	4710	4120	4230	4460	5012	7320	5860 (-30℃)	GB/T 6538
------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	----------------	--------------

[0105] 由表1数据可以看出，本发明润滑油在PDSC氧化诱导期、磨斑直径模拟试验评价中有较好的抗氧化性和抗磨损性，在120小时M100甲醇发动机耐久试验后，机油磨斑直径在0.8mm以下，优于市售甲醇机油100小时耐久试验后磨斑直径结果。在-35℃低温动力黏度测试中表现出了优异的低温流动性，实施例1完成了室外温度-36℃下甲醇汽车5s内低温冷启动试验，达到了3.5秒内启动的使用效果。对比例1和对比例2因没有使用碱性二硫代磷酸锌(碱式硫磷双辛伯烷基锌盐)，虽然机油PDSC性能相近，但在混入水、甲醇和甲酸后机油的抗磨性能均出现了明显下降，且在对比例2中不使用高氮高碱值高分子聚异丁烯丁二酰亚胺的情况下磨损试验甚至出现了卡咬的严重结果。对比例3没有使用CTL4基础油，导致机油低温流动性下降显著，不能达到本发明优异的低温流动性的效果。

[0106] 2、实施例1润滑油组合物发动机台架试验后拆检情况

[0107] 由发动机拆检后如图1-图3，本发明润滑油组合物在甲醇发动机试验中表现出了优异的清净分散、抗磨损性。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种耐醇型低黏度的润滑油组合物，以该润滑油组合物的总质量为100%计算，其组成包括：
- 0.6–1.0%金属清净剂、6.0–10.0%无灰分散剂、0.5–2.0%抗氧抗磨剂、1.0–2.0%金属减活剂、0.2–1.0%极压抗磨剂、3.0–5.0%黏指剂、0.1–0.2%降凝剂、0.001–0.010%抗泡剂、30.0–50.0%CTL基础油、余量为API III类基础油；
- 其中，所述抗氧抗磨剂包括碱性二硫代磷酸锌、胺类无灰抗氧剂、酚类无灰抗氧剂；
- 所述金属减活剂包括噻二唑型金属减活剂和甲基苯三唑型金属减活剂；
- 所述极压抗磨剂包括硫醚型极压抗磨剂；
- 所述抗氧抗磨剂中，所述碱性二硫代磷酸锌的硫磷比为1.8–1.9，锌磷比为1.1–1.2；
- 所述极压抗磨剂中，所述硫醚型极压抗磨剂的硫含量为14.0–15.0%。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述碱性二硫代磷酸锌为碱式硫磷双辛伯烷基锌盐。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或2所述的润滑油组合物，其中，以所述抗氧抗磨剂质量为100%计算，所述抗氧抗磨剂包括40–60%碱性二硫代磷酸锌、20–30%胺类无灰抗氧剂、10–20%酚类无灰抗氧剂；
- 所述金属减活剂中，噻二唑型金属减活剂和甲基苯三唑型金属减活剂的质量比为1:2–2:1。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述润滑油组合物的组成包括：
- 0.7–1.0%金属清净剂、6.0–8.0%无灰分散剂、0.5–1.8%抗氧抗磨剂、1.0–2.0%金属减活剂、0.2–0.8%极压抗磨剂、3.0–5.0%黏指

剂、0.1–0.2%降凝剂、0.001–0.010%抗泡剂、30.0–40.0%CTL基础油、余量为API III类基础油。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述金属清净剂包括钙盐和镁盐。

[权利要求 6] 根据权利要求5所述的润滑油组合物，其中，所述钙盐包括水杨酸钙和/或磺酸钙，所述镁盐包括水杨酸镁和/或磺酸镁。

[权利要求 7] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述无灰分散剂包括聚异丁烯丁二酰亚胺。

[权利要求 8] 根据权利要求7所述的润滑油组合物，其中，所述聚异丁烯丁二酰亚胺的氮含量为1.8–2.2%，碱值为46–55mgKOH/g。

[权利要求 9] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述黏指剂包括乙烯丙烯共聚物。

[权利要求 10] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述降凝剂包括聚甲基丙烯酸酯。

[权利要求 11] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述抗泡剂包括二甲基硅油。

[权利要求 12] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述CTL基础油为100℃运动黏度是3.8–4.2mm²/s的煤制合成油。

[权利要求 13] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述API III类基础油为100℃运动黏度是3.8–4.3mm²/s的API III类加氢裂化基础油。

[权利要求 14] 根据权利要求1所述的润滑油组合物，其中，所述润滑油组合物的硫含量为0.20–0.30wt%，磷含量为0.06–0.07wt%，碱值为9.0–11.0mgKOH/g，硫酸盐灰分为0.4–0.6wt%，在M100甲醇发动机依照NB/SH/T 0189进行120小时耐久试验结束后润滑油组合物的四球磨斑直径在0.8mm以下，在–36℃下3.5秒内启动甲醇发动机。

[权利要求 15] 权利要求1–14任一项所述的润滑油组合物在M100甲醇乘用车发动机中的应用。

[图 1]



[图 2]

细则 26,
28.03.2024细则 26,
28.03.2024

[图 3]

细则 26,
28.03.2024

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/072460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M 169/04(2006.01)i; C10N 30/06(2006.01)i; C10N 30/08(2006.01)i; C10N 30/18(2006.01)i; C10N 40/25(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M169,C10M133,C10N30,C10N40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXTC, VEN, CNKI, Web of Science: 基础油, CTL, 碱式硫磷双辛伯烷基锌盐, 二硫代磷酸锌, 硫磷比, 锌磷比, 硫醚, 甲醇, 抗磨, 耐磨, 耐寒, 低温, base oil, Coal to Liquid, zinc dithiophosphate, thio ether, sulphide, methanol, abrasion 1w proof, antiwear, antifricition, resistance to abrasion, hardness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 116179256 A (GUANGXI BEIHAI YUCHAI MASHIYOU ADVANCED LUBRICATING OIL CO., LTD.) 30 May 2023 (2023-05-30) description, paragraphs [0014]-[0036]	1-15
A	CN 112011389 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 01 December 2020 (2020-12-01) entire document	1-15
A	CN 112552983 A (CHINA PETROCHEMICAL CO., LTD.) 26 March 2021 (2021-03-26) entire document	1-15
A	CN 109233968 A (ANHUI ZHONGTIAN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18) entire document	1-15
A	CN 106318538 A (FUDAO CHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 11 January 2017 (2017-01-11) entire document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 April 2024

Date of mailing of the international search report

25 April 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/072460

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011195774 A (ADEKA CORP.) 06 October 2011 (2011-10-06) entire document	1-15
A	JP 2005325241 A (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 24 November 2005 (2005-11-24) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/072460

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116179256	A	30 May 2023	None			
CN	112011389	A	01 December 2020	None			
CN	112552983	A	26 March 2021	None			
CN	109233968	A	18 January 2019	None			
CN	106318538	A	11 January 2017	None			
JP	2011195774	A	06 October 2011	JP	5512344	B2	04 June 2014
JP	2005325241	A	24 November 2005	JP	4559115	B2	06 October 2010

A. 主题的分类

C10M 169/04(2006.01)i; C10N 30/06(2006.01)i; C10N 30/08(2006.01)i; C10N 30/18(2006.01)i; C10N 40/25(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C10M169,C10M133,C10N30,C10N40

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT,ENTXTC,VEN,CNKI,Web of Science:基础油,CTL,碱式硫磷双辛烷基锌盐,二硫代磷酸锌,硫磷比,锌磷比,硫醚,甲醇,抗磨,耐磨,耐寒, 低温,base oil,Coal to Liquid,zinc dithiophosphate,thio ether,sulphide,methanol,abrasion 1w proof, antiwear, antifriction,resistance to abrasion,hardness

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 116179256 A (广西北海玉柴马石油高级润滑油有限公司) 2023年5月30日 (2023 - 05 - 30) 说明书第[0014]-[0036]段	1-15
A	CN 112011389 A (中国石油天然气股份有限公司) 2020年12月1日 (2020 - 12 - 01) 全文	1-15
A	CN 112552983 A (中国石油化工股份有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 全文	1-15
A	CN 109233968 A (安徽中天石化股份有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 全文	1-15
A	CN 106318538 A (上海福岛化工科技发展有限公司) 2017年1月11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-15
A	JP 2011195774 A (ADEKA CORP) 2011年10月6日 (2011 - 10 - 06) 全文	1-15

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年4月2日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

胡娟

电话号码 (+86) 027-59371489

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2005325241 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 2005年11月24日 (2005 - 11 - 24) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/072460

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116179256	A	2023年5月30日	无			
CN	112011389	A	2020年12月1日	无			
CN	112552983	A	2021年3月26日	无			
CN	109233968	A	2019年1月18日	无			
CN	106318538	A	2017年1月11日	无			
JP	2011195774	A	2011年10月6日	JP	5512344	B2	2014年6月4日
JP	2005325241	A	2005年11月24日	JP	4559115	B2	2010年10月6日