

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C10M145/16



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02809238.4

C10M169/04 C10M145/16

C10M143/04 C10M143/02

C10M145/16 C10M145/14

C10M145/12 C10M145/10

C10M145/08 C10M143/08

C10M143/10 C10M169/04

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1518588A

[22] 申请日 2002.4.22 [21] 申请号 02809238.4

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 1 [33] US [31] 09/846,469

[86] 国际申请 PCT/US2002/012481 2002.4.22

[87] 国际公布 WO2002/088283 英 2002.11.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.31

[71] 申请人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 R·A·布洛克 D·J·马特拉

[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

C10M101/02 C10M143/00

C10M143/04 C10M143/02

C10M145/16 C10M145/16

C10M145/14 C10M145/12

C10M145/10 C10M145/08

C10M143/08 C10M143/10

//C10N20 : 00, C10N30 : 02,

C10N40 : 25

权利要求书 8 页 说明书 35 页

[54] 发明名称 用于润滑油流动改进的羧酸酯 - 乙  
烯基酯共聚物共混组合物

[57] 摘要

用于至少改进高粘度指数、高饱和物含量、低硫含量的润滑油(亦称为美国石油协会的第 II 组和第 III 组油)的低温流动性能的组合物。所述组合物包括润滑油流动改进剂(LOFIs)的混合物,这种润滑油流动改进剂为特定的第一和第二不饱和二羧酸酯的组分共聚物,所述混合物包括第一组分和第二组分,其中第一组分是含有侧链酯基的羧酸酯的聚合物或共聚物,其中平均侧链碳数为 11.0 - 12.4,例如二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物,第二组分亦为一种聚合物或共聚物例如二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物,但其中平均侧链碳数为 12.7 - 15.0。另外,每种聚合物或共聚物均可以为酯化的苯乙烯/马来酸酐共聚物、或酯化的烯烃/马来酸酐共聚物,前提条件是两种组分中的每一种均具有特定的不同的平均侧链碳数。

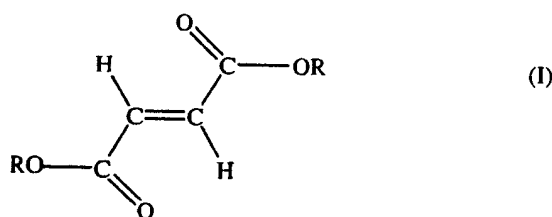
知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用来至少改进润滑油组合物的低温流动性能的添加剂组合物, 所述润滑油组合物包括至少一种润滑油基料、以及至少一种粘度指数改进剂, 其中所述基料选自饱和物大于或等于 90wt%、硫含量小于或等于 0.03wt%、粘度指数范围为大于或等于 80 至小于或等于 200 的润滑油, 所述粘度指数改进剂选自乙烯和至少一种  $C_3$  至约  $C_{18}$  的  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其中所述含乙烯的共聚物的乙烯含量为大于约 30wt% 至约 85wt%, 所述添加剂组合物包括如下组分的混合物:

(A) 所加的含有侧链酯基的第一润滑油流动改进剂组分, 所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元, 而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到, 所述第一润滑油流动改进剂组分包括如下物质的共聚物:

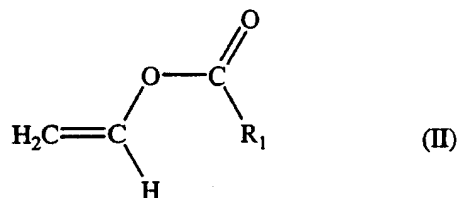
(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸或其相应酸酐的酯的第一单体



其中 R 选自约  $C_6$  至约  $C_{24}$  烷基, 前提条件是平均侧链碳数为 11.0-12.4, 和

(ii) 选自如下物质的第二单体:

(a) 由如下通式表示的乙烯基酯

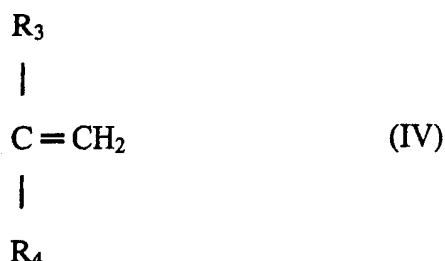


其中  $R_1$  包括含有 1 至约 18 个碳原子的烷基,

(b) 约  $C_6$  至约  $C_{46}$  的直链或支链  $\alpha$ -单烯烃, 和

(c) 苯乙烯;

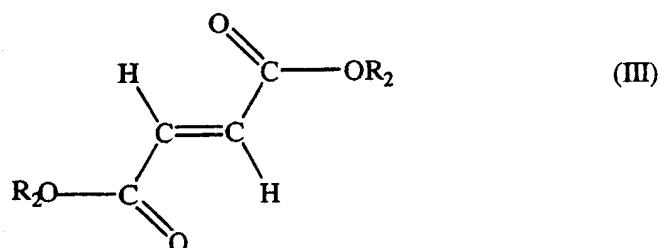
或者由如下通式表示的不饱和单酯的聚合物或共聚物



其中  $R_3$  为氢或  $C_1-C_5$  烷基;  $R_4$  为  $COOR_5$  基团, 其中  $R_5$  为  $C_1-C_{20}$  烷基, 前提条件是构成聚合物或共聚物中的  $R_5$  的基团中平均碳原子数为 11.0-12.4, 和

(B) 所加的含有侧链酯基的第二润滑油流动改进剂组分, 所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元, 而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到, 所述第二润滑油流动改进剂组分包括如下物质的共聚物:

(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸或其相应酸酐的酯的第一单体



其中  $R_2$  选自约  $C_6$  至约  $C_{24}$  烷基, 前提条件是平均侧链碳数为 12.7-15.0, 和

(ii) 选自 (A) 的 (ii) 中所述的第二单体的第二单体, 但前提条件是当所述第二单体对应通式 (IV) 时, 则构成聚合物或共聚物中的  $R_5$  的基团中平均碳原子数为 12.7-15.0; 和

其中在所述组合物中所述第一组分与所述第二组分的重量比为约 95:5 至约 40:60。

2. 权利要求 1 的添加剂组合物, 其中所述不饱和二羧酸酯包括二烷基富马酸酯, 所述乙烯基酯包括乙烯基乙酸酯。

3. 权利要求 2 的添加剂组合物, 其中所述第一组分的平均侧链碳数为约 11.5 至约 12.2, 所述第二组分的平均侧链碳数为约 12.8 至约 14.0。

4. 权利要求 3 的添加剂组合物, 其中在制备所述第一和第二组分的共聚物时所应用的乙烯基乙酸酯的摩尔数与二烷基富马酸酯的摩尔数的比为约 3.0:1 至 0.33:1。

5. 权利要求 4 的添加剂组合物, 其中所述第一和第二组分的数均分子量为约 4,000 至约 60,000。

6. 权利要求 4 的添加剂组合物, 其与粘度指数改进量的所述粘度指数改进剂组合。

7. 权利要求 6 的添加剂组合物, 其中所述至少一种  $C_3-C_{18}$  的  $\alpha$ -烯烃包括丙烯, 所述粘度指数改进剂的数均分子量为约 20,000 至 500,000。

8. 权利要求 7 的添加剂组合物, 其中所述粘度指数改进剂进一步包括大于 0 至约 10wt% 的非共轭二烯。

9. 权利要求 4 的添加剂组合物, 其中在所述组合物中所述第一组分的量与所述第二组分的量的重量比为约 90:10 至约 60:40。

10. 权利要求 1 的添加剂组合物, 其中所述第一和/或所述第二组分为如下物质的共聚物:

(a) 酯化的  $C_4-C_{10}$  单-烯属不饱和二羧酸或酸酐, 其中羧基位于相邻碳上, 和

(b) 至少一种  $C_6-C_{46}$  的  $\alpha$ -单烯烃。

11. 权利要求 10 的添加剂组合物, 其中在所述共聚物中, 所述酯化的二羧酸或酸酐由马来酸酐得到。

12. 权利要求 1 的添加剂组合物, 其中所述第一和/或所述第二组分为如下物质的共聚物:

(a) 酯化的  $C_4-C_{10}$  单-烯属不饱和二羧酸或酸酐, 其中羧基位于相邻碳上, 和

(b) 苯乙烯。

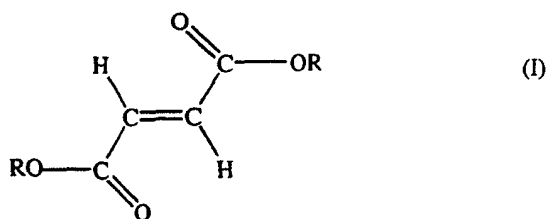
13. 权利要求 12 的添加剂组合物, 其中所述第二共聚物为苯乙烯

酯化的马来酸酐互聚物。

14. 一种润滑油组合物，包括一定量的二元添加剂组合物，并且相对于不含所述二元添加剂组合物的一种或多种组分来说，所述添加剂比至少有效改进所述润滑油组合物的低温流动性能，其中所述润滑油组合物包括至少一种润滑油基料、以及至少一种粘度指数改进剂，其中所述基料选自饱和物大于或等于 90wt%、硫含量小于或等于 0.03wt%、粘度指数范围为大于或等于 80 至小于或等于 200 的润滑油，所述粘度指数改进剂选自乙烯和至少一种  $C_3$  至约  $C_{18}$  的  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其中所述含乙烯的共聚物的乙烯含量为大于约 30wt% 至约 85wt%，所述二元添加剂组合物包括如下组分的混合物：

(A) 所加的含有侧链酯基的第一润滑油流动改进剂组分，所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元，而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到，所述第一润滑油流动改进剂组分包括如下物质的共聚物：

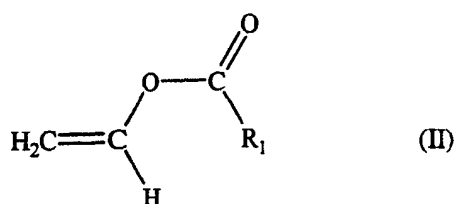
(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸或其相应酸酐的酯的第一单体



其中 R 选自约  $C_6$  至约  $C_{24}$  烷基，前提条件是平均侧链碳数为 11.0-12.4，和

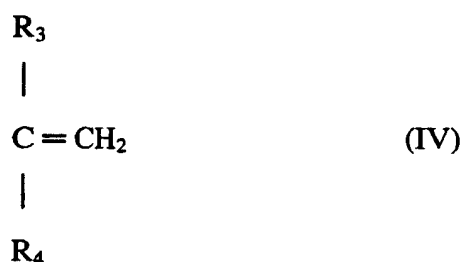
(ii) 选自如下物质的第二单体：

(a) 由如下通式表示的乙烯基酯



其中  $R_1$  包括含有 1 至约 18 个碳原子的烷基,  
 (b) 约  $C_6$  至约  $C_{46}$  的直链或支链  $\alpha$ -单烯烃, 和  
 (c) 苯乙烯;

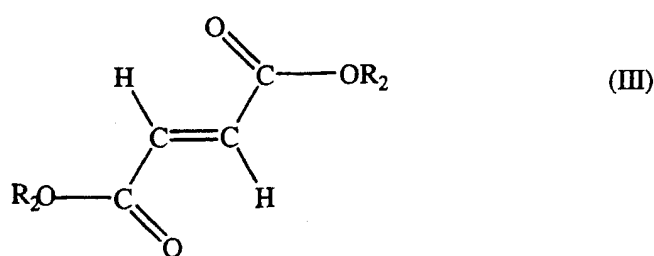
或者由如下通式表示的不饱和单酯的聚合物或共聚物:



其中  $R_3$  为氢或  $C_1$ - $C_5$  烷基;  $R_4$  为  $COOR_5$  基团, 其中  $R_5$  为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基, 前提条件是构成聚合物或共聚物中的  $R_5$  的基团中平均碳原子数为 11.0-12.4, 和

(B) 所加的含有侧链酯基的第二润滑油流动改进剂组分, 所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元, 而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到, 所述第二润滑油流动改进剂组分包括如下物质的共聚物:

(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸酯:



其中  $R_2$  选自约  $C_6$  至约  $C_{24}$  烷基, 前提条件是平均侧链碳数为 12.7-15.0, 和

(ii) 选自 (A) 的 (ii) 中所述的第二单体的第二单体, 但前提条件是当所述第二单体对应通式 (IV) 时, 则构成聚合物或共聚物中的  $R_5$  的基团中平均碳原子数为 12.7-15.0; 并且

其中在所述组合物中所述第一组分与所述第二组分的重量比为约

95:5 至约 40:60。

15. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中所述基料的粘度指数为约 110 到 119。

16. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中所述润滑油在 100℃ 下的粘度为约 2.5 至约 12 cSt。

17. 权利要求 14 的润滑油组合物，其与粘度指数改进量的所述粘度指数改进剂组合。

18. 权利要求 17 的润滑油组合物，其中所述至少一种  $C_3-C_{18}$  的  $\alpha$ -烯烃包括丙烯，所述粘度指数改进剂的数均分子量为约 20,000 至 500,000。

19. 权利要求 18 的润滑油组合物，其中所述粘度指数改进剂进一步包括大于 0 至约 10wt% 的非共轭二烯。

20. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中所述二元添加剂组合物的存在量为约 0.005-0.7wt%。

21. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中所述二元添加剂组合物的存在量为约 0.02-0.5wt%。

22. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中所述第一和第二组分以一定量存在，从而使所述第一组分的量与所述第二组分的量的重量比为约 90:10 至约 60:40。

23. 权利要求 18 的润滑油组合物，其中所述粘度指数改进剂的存在量为约 0.2-2.8wt%。

24. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中对于所述第一和第二组分来说，所述不饱和二羧酸酯包括二烷基富马酸酯，并且所述乙烯基酯为乙烯基乙酸酯。

25. 权利要求 24 的润滑油组合物，其中所述第一组分的平均侧链碳数为约 11.5 至约 12.2，所述第二组分的平均侧链碳数为约 12.8 至约 14.0。

26. 权利要求 14 的润滑油组合物，其中所述第一和/或所述第二组分为如下物质的共聚物：

(a) 酯化的  $C_4$ - $C_{10}$  单-烯属不饱和二羧酸或酸酐, 其中羧基位于相邻碳上, 和

(b) 至少一种  $C_6$ - $C_{46}$  的  $\alpha$ -单烯烃。

27. 权利要求 26 的润滑油组合物, 其中在所述共聚物中, 所述酯化的二羧酸或酸酐由马来酸酐得到。

28. 权利要求 14 的润滑油组合物, 其中所述第一和/或所述第二组分为如下物质的共聚物:

(a) 酯化的  $C_4$ - $C_{10}$  单-烯属不饱和二羧酸或酸酐, 其中羧基位于相邻碳上, 和

(b) 苯乙烯。

29. 权利要求 28 的润滑油组合物, 其中所述第二共聚物为苯乙烯酯化的马来酸酐共聚物。

30. 一种润滑油浓缩物, 包括润滑油和一定量的二元添加剂组合物, 并且相对于不含所述二元添加剂组合物的一种或多种组分来说, 所述二元添加剂组合物的量至少有效改进由所述浓缩物得到的润滑油组合物的低温流动性能, 其中所述润滑油组合物包括至少一种润滑油基料、以及至少一种粘度指数改进剂, 其中所述基料选自饱和物大于或等于 90wt%、硫含量小于或等于 0.03wt%、粘度指数范围为大于或等于 80 至小于或等于 120 的润滑油, 所述粘度指数改进剂选自乙烯和至少一种  $C_3$  至约  $C_{18}$  的  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其中所述含乙烯的共聚物的乙烯含量为大于约 30wt% 至约 85wt%, 所述二元添加剂组合物包括权利要求 1 所加的所述第一和第二润滑油流动改进剂组分。

31. 权利要求 30 的润滑油浓缩物, 其中所述二元添加剂组合物占所述润滑油浓缩物的约 2wt% 至约 90wt%。

32. 权利要求 30 的润滑油浓缩物, 其中对于所述第一和第二组分来说, 所述不饱和二羧酸酯包括二烷基富马酸酯, 并且所述乙烯基酯为乙烯基乙酸酯。

33. 权利要求 32 的润滑油浓缩物, 其与粘度指数改进量的至少一种粘度指数改进剂组合, 所述粘度指数改进剂选自乙烯和至少一种  $C_3$

至约  $C_{18}$  的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,其中所述含乙烯的共聚物的乙烯含量为大于约 35wt%至约 75wt%。

34. 权利要求 33 的润滑油浓缩物,其中所述粘度指数改进剂进一步包括大于 0 至约 10wt%的非共轭二烯。

35. 权利要求 32 的组合物,其中所述第一组分的平均侧链碳数为 11.0-12.4,所述第二组分的平均侧链碳数为 12.7-15.0。

36. 一种至少改进润滑油组合物的低温流动性能的方法,其中所述组合物包括至少一种润滑油基料、以及至少一种粘度指数改进剂,其中所述基料选自饱和物大于或等于 90wt%、硫含量小于或等于 0.03wt%、粘度指数范围为大于或等于 80 至小于或等于 120 的润滑油,所述粘度指数改进剂选自乙烯和至少一种  $C_3$  至约  $C_{18}$  的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,其中所述含乙烯的共聚物的乙烯含量为大于约 35wt%至约 75wt%,这种方法包括向所述润滑油组合物中加入权利要求 1 所加的第一和第二润滑油流动改进剂组分。

37. 权利要求 36 的方法,其中对于所述第一和第二组分来说,所述不饱和二羧酸酯包括二烷基富马酸酯,并且所述乙烯基酯为乙烯基乙酸酯。

38. 权利要求 36 的方法,其中所述二元添加剂组合物在所述润滑油组合物中的含量为约 0.005-0.7wt%的。

39. 权利要求 36 的方法,其中所述第一组分和所述第二组分以一定量存在,从而使所述第一组分的量与所述第二组分的量的重量比为约 95:5 至约 40:60。

40. 权利要求 36 的方法,其中所述粘度指数改进剂进一步包括大于 0 至约 10wt%的非共轭二烯。

## 用于润滑油流动改进的羧酸酯-乙烯基酯 共聚物共混组合物

### 发明背景

本发明涉及用于改进确定的油质组合物具体为润滑油组合物的流动性能的添加剂，其中所述润滑油组合物应用了按美国石油协会(American Petroleum Institute)表征为“第 II 组”和“第 III 组”的润滑油基料。更具体地，本发明涉及用于至少改进润滑油组合物的低温流动性能的添加剂，并且更具体地涉及一种润滑油组合物，该润滑油组合物包括与高乙烯含量的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物(EAO)粘度指数改进剂组合的润滑油流动改进剂。并且更具体地，本发明涉及改进的润滑油组合物，其中包括这种用于改进其流动性能的添加剂。本发明还涉及改进油质组合物具体为发动机曲柄轴箱润滑组合物的流动性能的方法。

用作润滑油或燃料油添加剂的很多化合物是已知的。这些物质包括各种被称为倾点抑制剂(PPD)、粘度指数改进剂(VII)或粘度调节剂(VM)组合物、蜡晶体调节剂等化合物。具体地，Cashman 等的 US 2,825,717 公开了通过聚羧酸酯与其它可聚合单体材料共聚而制备一些润滑油添加剂，所述可聚合的单体材料包括乙烯基化合物如乙烯基乙酸酯。其中优选的不饱和聚羧酸酯为由  $C_1$ - $C_{18}$  脂族醇制备的富马酸酯。

Bartlett 的 US 2,618,602 公开了由某些特定的烷基富马酸酯聚合而得到的倾点抑制和/或粘度指数改进材料。更具体地本专利权人公开了用于这种目的的聚合的  $C_{12}$ - $C_{14}$  醇的富马酸酯。该专利具体公开了尽管  $C_{12}$  醇和  $C_{14}$  醇的聚合酯都表现出倾点抑制性能，但  $C_{12}$  醇比  $C_{14}$  醇更有效。

Rossi 等人的 US 4,088,589 公开了润滑油倾点抑制剂的特定混合

物的应用，其中包括由丙烯酸或甲基丙烯酸与含有 10-18 个碳原子的一元醇的聚合酯组成的聚酯、和/或  $C_2-C_{18}$  链烷酸的乙烯基醇酯(例如乙烯基乙酸酯)和二-( $C_6-C_{18}$  烷基)富马酸酯的互聚物作为其改进高蜡含量润滑油的粘度指数的一种组分，其还包括改进粘度指数的乙烯共聚物。另外，Wyman 的 US 3,250,175 公开了用于改进润滑油倾点的二烷基富马酸酯、乙烯基酯和烷基乙烯基醚的三元共聚物，并且更具体地其中二烷基富马酸酯由  $C_{10}-C_{18}$  的各种醇来制备，所述醇包括十四烷醇一种以及平均为 12-14 个碳原子的醇混合物。

在 US 4,713,088 和 US 4,863,486(R. D. Tack 等人)也已经公开了在各种中间馏分的燃料组合物中应用特定的二烷基富马酸酯乙烯基乙酸酯聚合物和共聚物，从而降低倾点并控制这些燃料组合物产品中蜡晶体的尺寸。更具体地，这些专利申请公开了这类化合物的应用，其中在聚合物或共聚物的烷基中平均碳原子数必须为 12-14。另外，还公开了这些添加剂与聚氧亚烷基酯、醚、酯/醚及其混合物以及其它各种添加剂组合时也是有用的。另外，针对在处理精馏燃料油中的应用，GB 2,023,645 公开了各种三组分系统，其中包括作为第一组分的具有乙烯骨架的流动改进剂，例如各种乙烯聚合物包括与各种单-或二酯聚合的乙烯(例如乙烯基乙酸酯和  $C_{13}$  富马酸酯)，作为第二组分的润滑油倾点抑制剂，如各种油溶性酯和/或高级烯烃聚合物(例如二烷基富马酸酯、乙烯基乙酸酯共聚物)，和作为第三组分的各种极性油溶性化合物(例如酚盐、磺酸盐、磷酸盐和羧酸盐)。

在 US 4,661,121 和 US 4,661,122(K. Lewtas)中也公开了在沸点范围为  $120^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$  的燃料中所形成的蜡晶体的尺寸可以通过添加剂来控制，所述添加剂包括单-烯属不饱和  $C_4-C_8$  单-或二羧酸的单-和二-n-烷基酯的聚合物和共聚物，其中在 n-烷基中的平均碳原子数为 14-18。这些专利表明二-n-烷基富马酸酯和乙烯基乙酸酯的共聚物是优选的，并且特别指出富马酸酯可以由单一醇或醇的混合物来制备，并且当应用混合物时，在酯化前将它们混合。另外，这些专利公开了应用各种乙烯不饱和酯共聚物流动改进剂作为其共同添加剂，但没有

指出这些添加剂由醇混合物来制备。最后,在 US 4,670,130(A. R. Dekraker 等人)的一个分案 US 4,956,492 中公开了作为脱蜡助剂的二烷基富马酸酯和乙烯基乙酸酯的共聚物,其中大量烷基为  $C_{20}$ - $C_{24}$  烷基。

US 5,330,545(K. Lewtas 等人)公开了通过加入共聚物如二烷基富马酸酯-乙烯基乙酸酯而形成的具有改进的低温性能的窄沸程或苛刻精馏的中间馏分燃料组合物。所述共聚物涉及那些具有具体限定的支链特性的物质,并且限定了其中超过 20 个碳原子和少于 12 个碳原子的酯单体的量。另外,如现有技术(GB 1,469,016)中所教导的对于所讨论的中间馏分燃料并不特别提倡应用共聚物混合物(第二栏,第 41-43 行)。

GB 1,469,016 公开了在中间馏分、高终沸点燃料中应用的倾点抑制剂的组合物。所述添加剂以乙烯共聚物如乙烯-乙烯基乙酸酯和聚合物为基础,其中所述聚合物为烯烃或不饱和二羧酸酯的聚合物如二烷基富马酸酯-乙烯基乙酸酯。不管是乙烯- $\alpha$ -烯烃粘度指数改进剂还是具有控制结构的混合二烷基富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物均不是所建议的。

GB 1,080,910 公开了与富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物粘度指数改进剂组合的富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物倾点抑制剂的轻油添加剂;没有公开乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物粘度指数改进剂。没有公开与粘度指数改进剂组合的二元倾点抑制剂。对于参考的倾点抑制剂来说,平均侧链碳数为 8.8-10.6,而对粘度指数改进剂来说为 7.6-8.6。打算添加剂参考组合的产品并不包括具有高饱和度和低硫含量的高粘度指数润滑油基料。

四个罗马尼亚专利公开了针对用于柴油燃料、和“中间物”以及原油的各种添加剂组合物的工作。RO 67487 公开了一种用于链烷烃原油和重石油产品的甲苯-柴油混合物中的乙烯基乙酸酯-富马酸酯添加剂。用于制备乙烯基乙酸酯共聚物的富马酸酯包括  $C_{18}$ 、 $C_{20}$ 、 $C_{22}$  和  $C_{34}$  酯的混合物。因此,所有的共聚物均与本发明不同。RO 111108 公开了用于中间油的低温添加剂,所述添加剂基于  $C_{12}$  或  $C_{14}$  富马酸酯-乙烯

基乙酸酯共聚物、或基于平均为  $C_{12}$  或  $C_{14}$  的  $C_8$  和  $C_{16}$  的混合共聚物。RO 113057 公开了一种用于原油的添加剂，其包括甲苯或与混合的高碳数侧链富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物如  $C_{16}+C_{18}$  组合的甲苯-油混合物。RO 114338 公开了用于柴油燃料的两组分添加剂。一种组分是  $C_{14}$  马来酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物，另一种是马来酸酯( $C_{12}$ )或富马酸酯( $C_{11}$ )-苯乙烯共聚物。要求具有较高碳数的烷基侧链的组分以较高的含量存在，限定其比为 10:1。另外，要求至少一种共聚物为含苯乙烯的共聚物。

在 Journal of the Institute of Petroleum Vol. 59, No 570 (1973 年 11 月) 中的 A. K. Misra 等人题为 “无灰聚合物添加剂、清洁分散特性 (Ashless Polymeric Additives; Detergency Dispersal Characteristics)” 的一篇文章公开了各种聚合物、共聚物和混合物，包括富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物。其中应用了单一碳数的富马酸酯例如  $C_2$ 、 $C_8$ 、 $C_{10}$ 、 $C_{12}$  和  $C_{16}$ ，并且所述共聚物通常基于三种或更多种单体的混合物。作者报导了除了清洁和分散性能以外，所述(共)聚合物还表现出倾点抑制和粘度指数改进特性。特别值得指出的是作者承认其它在文献中报导的协同效果取决于组合物中存在的组分添加剂的相对含量。在所开发的聚合物与金属清洁剂/分散剂组合的情况下，也观察到了相似的效果，其中在某些情况下改变两组分中任一个的浓度会具有相反的总体效果(协同变为对抗)。含有不同类型添加剂的协同制剂的开发实际上是一种反复试验的方法，因为制剂的总体效果与添加剂的浓度和结构以及油的性质均密切相关(Id., 296)。这里所公开的本发明对这种现象提供了支持，特别是针对包括粘度指数改进剂和具体的润滑油级别的复杂混合物中二元添加剂所提供的改进来看。

基础油对添加剂性能的影响在本领域的另外两篇文章中得到了反映，其中还描述了富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物作为油添加剂的应用。在日本摩擦学期刊(Japanese Journal of Tribology)，第 40 卷，第 4 期，1995，321-329，“添加剂的作用(5)：VI 改进剂和倾点抑制剂(Functions of Additives (5): VI Improvers and Pour Point

Depressants) 中, S. Takigawa 针对倾点抑制剂的结构及其效果进行了研究, “近些年来, 具有高粘度和大 *i*-链烷烃含量的基础油开始被用于机油中。因此在不久的将来将出现开发 PPD 的问题(Id., 328)。本发明正是对这种需求的一种响应。类似地, 在 J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995, 62, 75-80 的 “与烷基丙烯酸组合的烷基富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物作为 Borholla 原油的流动调节剂的合成和评价(Synthesis and Evaluation of Alkyl Fumarate-Vinyl Acetate Copolymers in Combination with Alkyl Acrylates as Flow Improvers for Borholla Crude Oil)” 中, A. Borhakur 等人具体指出对于残余燃料油和原油来说, 倾点抑制剂/流动改进剂/蜡晶体改性剂倾向于专用于原油(Id., 75)。作者评价了富马酸酯的烷基的平均碳数对原油的流变学性质的影响, 见表 5(Id., 78)。观察效果时, 作者仅评价了高平均烷基碳数的化合物( $C_{16.0}$ - $C_{21.1}$ ), 并且得出结论二十二烷基和十六烷基富马酸酯的比为 2:1、平均碳数为 19.2 的混合物是最好的。另外, 所参考的研究并没有意识到本发明处理的更复杂的关系, 其中控制两种二烷基富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物中每一种的平均碳数从而获得改进的性能。

虽然这些多种类型的添加剂组合物在其应用的特定环境下已经达到了不同程度的成功, 但已经观察到各种润滑油组合物, 例如那些含有某些粘度指数改进添加剂例如高乙烯含量的乙烯和丙烯共聚物的润滑油组合物, 以及那些含润滑油流动改进剂的润滑油组合物, 在通过低温性能测试时都会遇到困难, 而设计低温性能测试用来测量如曲柄轴箱润滑油的低温可泵送性能。当在某些基料组合物中应用时所遇到的困难进一步恶化, 其中所述基料在美国石油协会按饱和物浓度、硫含量和粘度指数给出的分类系统中被表征为第 II 或第 III 组(例如参见 “Basestock Struggle,” Lubes’ N’ Greases, 5(3), 26(1999))。

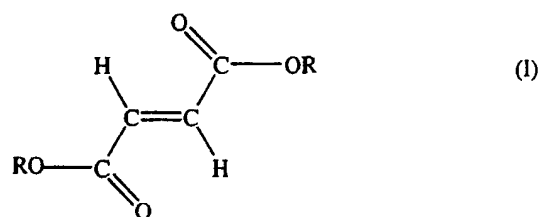
#### 发明概述

一种用来至少改进润滑油组合物的低温流动性能的添加剂组合物, 所述润滑油组合物包括至少一种润滑油基料、以及至少一种粘度

指数改进剂, 其中所述基料选自饱和物大于或等于 90wt%、硫含量小于或等于 0.03wt%、粘度指数范围为大于或等于 80 至小于或等于 200 的润滑油, 所述粘度指数改进剂选自乙烯和至少一种  $C_3$  至约  $C_{18}$  的  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其中所述含乙烯的共聚物的乙烯含量为大于约 30wt% 至约 85wt%, 所述添加剂组合物包括如下组分的混合物:

(A) 所加的含有侧链酯基的第一润滑油流动改进剂组分, 所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元, 而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到, 所述第一润滑油流动改进剂组分包括如下物质的共聚物:

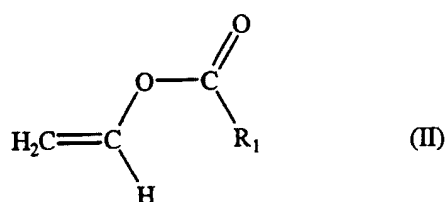
(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸或其相应酸酐的酯的第一单体



其中 R 选自约  $C_6$  至约  $C_{24}$  烷基, 前提条件是平均侧链碳数为 11.0-12.4, 和

(ii) 选自如下物质的第二单体:

(a) 由如下通式表示的乙烯基酯

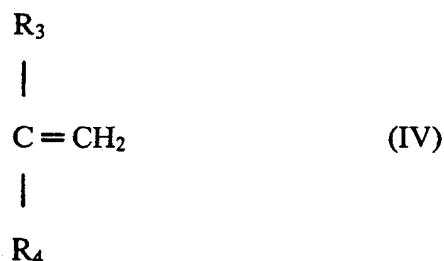


其中  $R_1$  包括含有 1 至约 18 个碳原子的烷基,

(b) 约  $C_6$  至约  $C_{46}$  的直链或支链  $\alpha$ -单烯烃, 和

(c) 苯乙烯;

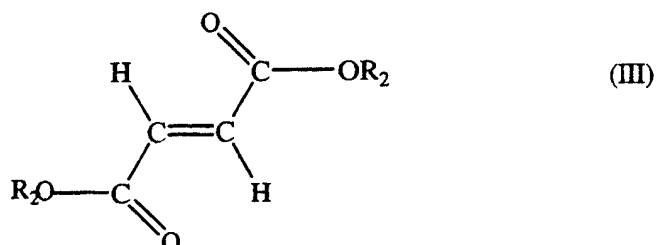
或者由如下通式表示的不饱和单酯的聚合物或共聚物



其中  $R_3$  为氢或  $C_1-C_5$  烷基;  $R_4$  为  $COOR_5$  基团, 其中  $R_5$  为  $C_1-C_{20}$  烷基, 前提条件是构成聚合物或共聚物中的  $R_5$  的基团中平均碳原子数为 11.0-12.4, 和

(B)所加的含有侧链酯基的第二润滑油流动改进剂组分,所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元,而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到,所述第二润滑油流动改进剂组分包括如下物质的共聚物:

(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸或其相应酸酐的酯的第一单体



其中  $R_2$  选自约  $C_6$  至约  $C_{24}$  烷基, 前提条件是平均侧链碳数为 12.7-15.0, 和

(ii)选自(A)的(ii)中所述的第二单体的第二单体,但前提条件是当所述第二单体对应通式(IV)时,则构成聚合物或共聚物中的R<sub>5</sub>的基团中平均碳原子数为12.7-15.0;

其中在所述组合物中所述第一组分与所述第二组分的重量比为约 95:5 至约 40:60。

确实已经发现应用这种特定的组分组合物作为添加剂至少在润滑油组合物低温粘度性能方面提供了意想不到的改进，致使其性能优于这些组分中任一种单独应用时所获得的添加剂效果。该结果使得可以

配制有用的润滑油组合物，这种润滑油组合物与具有高饱和物和低硫含量且具有高粘度指数的基料组合应用高乙烯含量的烯烃共聚物粘度调节添加剂。在一种优选实施方案中，本发明的二元添加剂组合物与粘度指数改进量的乙烯-丙烯共聚物粘度调节剂(或粘度指数改进剂)组合应用。

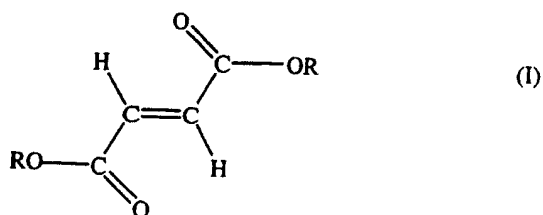
按照本发明的另一种实施方案，所述二元添加剂组合物由配制师制成便于应用的浓缩物的形式，而在又一种实施方案中，所述二元添加剂组分组合物用于具有改进的流动性能的润滑油组合物中。

### 详细描述

近些年来，由于管理者和汽车制造商对机油的要求而对平衡润滑油低温流变响应的复杂性进行了调整，从而提供较好的燃料经济性和较低的排放量。在提高燃料经济性的尝试中，润滑油炼制者已经求助于生产具有低粘度和低挥发性的基料。低粘度基料通过减少在发动机中的摩擦而可能提高燃料经济性。较低的排放要求基料具有较低的挥发性。为了实现低粘度和低挥发性的组合，炼制者们脱除了芳烃和环烷烃分子，因为在给定的粘度下，它们比链烷烃或异链烷烃具有更高的挥发性。通过脱除具有低粘度指数的芳烃和环烷烃组分，所得到的基料具有高的粘度指数。但由于n-链烷烃具有高的熔点，所以为了满足倾点要求必须将它们的量降低。正链烷烃可以通过多种方法来脱除，例如包括溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢异构化、残油加氢转化、以及其它专用方法。这种处理的结果是使基料具有高的异链烷烃含量。虽然这种基料有可能改进燃料经济性和降低排放，但它们对标准润滑油流动改进剂(LOFIs)的响应是很差的。当基料利用基于高乙烯含量的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的粘度指数改进剂配制时，这种对传统LOFIs的不响应性进一步劣化。

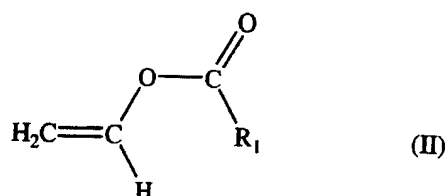
本发明的添加剂包括特定的第一和第二组分不饱和二羧酸酯共聚物(有时也称为互聚物)的混合物。这种混合物的第一关键组分为至少一种下列组分的共聚物或互聚物：

(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸酯



其中 R 选自约 C<sub>6</sub> 至约 C<sub>24</sub> 烷基，前提条件是平均侧链碳数为 11.0-12.4，和

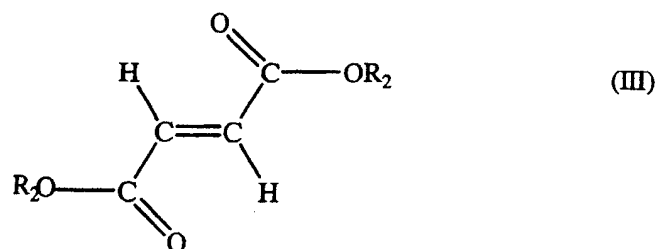
在一种优选实施方案中的(ii)由如下通式表示的乙烯基酯



其中 R<sub>1</sub> 包括含有 1 至约 18 个碳原子的烷基。这些二酯共聚物的生产包括不饱和二羧酸或其相应酸酐之间的酯化反应、以及酯化单体的聚合反应。这类反应在本领域中是公知的；例如，Cashman 等人的 US 2,825,717 由第 2 栏第 35 行开始具体公开了该反应，其公开内容在这里按可允许的程度作为参考引入。通式(I)的二酯单体与通式(II)的单体之间的共聚反应优选在自由基引发剂如过氧化物催化剂存在时进行，其中所述通式(II)的单体优选为乙烯基乙酸酯。

除特定的第一组分外，本发明的协同组合物还包括至少一种所加入的第二组分，所述第二组分包括含有侧链酯基的二羧酸酯共聚物或互聚物，所述侧链酯基具有重复的亚甲基单元，而所述亚甲基单元由存在于所述侧链酯基结构内的醇混合物得到，所述第二组分包括如下物质的共聚物：

(i) 具有如下通式的不饱和二羧酸酯：



其中  $\text{R}_2$  选自约  $\text{C}_6$  至约  $\text{C}_{24}$  烷基，前提条件是平均侧链碳数为 12.7-15.0，和

同样在一种优选实施方案中的(ii)由通式 II 表示的乙烯基酯；

并且在所述组合物中所述第一组分与所述第二组分的重量比为约 95:5 至约 40:60。所述第一和第二共聚物组分都被方便地称作润滑油流动改进剂或 LOFIs。下文中还描述了用于本发明的每一组分中均具有相同平均侧链碳数的 LOFIs 的其它化学物质种类。

针对本发明，定义了如下术语：

当用于调节剂或与变量范围范围相关时，术语“约”是为了表达所公开的数值和范围是弹性的，本领域熟练技术人员应用温度、浓度、量、含量、碳数、性能如分子量和粘度等实施本发明时，当这些量在所述范围之外或不同于单个值时也会达到所希望的结果，即用于改进高粘度指数、高饱和度、低硫含量的润滑油的低温流动性能的组合，特别是那些在其中存在乙烯 $\alpha$ -烯烃粘度指数改进剂的组合物。如果不另外说明，对于其所调整的值来说，术语“约”通常包括所述值  $\pm 10\%$  的范围。另外，当表达数值范围时，如果不另外说明，应该理解的是本发明打算应用包含在最宽范围内的其它范围。

如果不另外具体说明，“聚合物”包括限于仅由单一单体聚合得到的聚合物的共聚物。另外，对于乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物，也应该理解的是这种共聚物可以任选含有少量(例如大于 0，但小于 10wt%)的非共轭多烯，在这种情况下共聚物有时被称为三聚物。为了简化，通常均应用术语“共聚物”，但对于乙烯 $\alpha$ -烯烃聚合物，应该理解的是其包括乙烯与至少一种其它 $\alpha$ -烯烃的共聚物和三聚物。

通用术语“润滑油流动改进剂”(LOFI)包括调整润滑油(简称为 lube)中蜡晶体的尺寸、数量及生长的所有添加剂,其调整方式应使其具有改进的低温处理、可泵送和/或机车可操作性能,而这些性能通过这里所定义的测试如倾点、小型-旋转粘度计(MRV)以及扫描 Brookfield 粘度计进行测量。大部分润滑油流动改进剂为聚合物或共聚物,或含有聚合物或共聚物。这些聚合物通常为两种类型,即为侧链型或者为骨架型(它们的混合物也是有用的)。针对本发明,所应用的 LOFIs 为侧链类型。

“增稠效率”(T.E.)被定义为(a)与(b)的比,其中(a)为将在 37.8 °C 时未改性或初始粘度为 150 SUS、粘度指数为 105、ASTM 倾点为 0 °F (-17.8°C) 的溶剂萃取的中性矿物润滑油(通常称作溶剂 150 中性油)增稠至 98.9°C 时粘度为 12.4 厘沲所需要的聚异丁烯油溶液(以“Infineum V8512”由 Exxon Chemical Co. 商购得到,即 Infineum USA L.P. 以前被称为“Paratone N”)的重量百分比,所述溶液的 Staudinger 分子量为 20,000, (b)为在相同温度下将相同油增稠至相同粘度时所需要的测试共聚物的重量百分比。T.E. 涉及重量平均或粘度平均分子量,并且是配制各种级别的润滑油的方便有用的测量值。

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

“Mn”或数均分子量以及“Mw”或重均分子量按下式定义:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

其中  $N_i$  为分子量为  $M_i$  的分子数。

“粘度指数(V.I.)”是润滑油在粘度降低最小的情况下承受温度升高的能力;这种能力越强,V.I.的数值越高。在润滑和润滑组合物领域,V.I.通常按照 ASTM D2270 来测量。

“剪切稳定性指数(SSI)”测量的是用作 V.I. 改进剂且经受高应变变速率的聚合物的机械稳定性,特别是那些用于曲柄轴箱中的润滑油

组合物中的聚合物的机械稳定性。柴油燃料注入器测试通常用于测量性能，即 ASTM D3945，等价于 DIN 51382。为了确定 SSI，将测试聚合物溶解在适当的基础油（例如溶剂提取的 150 中性基础油）中至 100℃ 时相对粘度为 2-3。然后使油溶液通过柴油燃料注入器循环，总共循环三十次。由 100℃ 时的初始运动粘度 ( $V_i$ )、最终运动粘度 ( $V_f$ )、以及基础油的粘度 ( $V_b$ ) 按照下式计算 SSI：

$$SSI(\%) = 100 \times (V_i - V_f) / (V_i - V_b)$$

应用一个参考样品（按 DIN 方法所需要的）来标定所述测试。SSI 值表示聚合物对由剪切力造成的分子量降低的耐受力。SSI 值越高，聚合物越不稳定，即其越容易进行分子量降低。

“小型-旋转粘度计(MRV)”的性能在低温下测量，并且应用在 ASTM-D3829 中描述的技术进行确定。MRV TP-1 应用在 ASTM D-4684 中描述的测试方法确定。除了应用较慢的冷却循环外，其与 MRV 测试基本上相同。所述循环在 K. O. Henderson 等的 SAE 论文 No. 850443 中定义。MRV TP-1 在一定温度下确定，该温度取决于油的粘度等级，例如对 SAE 5W 油为 -35℃，并且 MRV TP-1 被 SAE(J300 规格)用来确定曲柄轴箱油的低温可泵送性。按照该程序对样品进行温度分布测定。在测试过程中，将温度逐渐降低至测试温度，然后在该温度下测量以帕表示的屈服应力(YS)，测量以帕秒或厘泊表示的表观粘度(VIS)（由于油作为两相系统存在，因此确定的是表观粘度而不是真正粘度）。例如，按照对 15W-40 油的 SAE 要求，为了提供在 -25℃ 下可泵送的组合物即保持流动性，目标值小于 35 帕(YS)及不大于 60 帕秒(VIS)被认为是可以接受的。

“冷起动模拟器(CCS)”的性能是在低温和高剪切力下进行的另一种测试，其应用在 ASTM D5293 中所描述的程序进行确定；粘度结果以厘泊给出。该测试涉及润滑油对冷发动机起动的耐受力。CCS 值越高，油对冷发动机起动的耐受力越强。

“倾点”测量的是当温度降低时油组合物的流动能力；该性能按照 ASTM D97 中所描述的程序进行测试，其结果以摄氏度给出。其也是

对油的低温性能的一种测量。虽然对机油泵送能力来说倾点并不重要，但工业上仍然作为低温下从容器中分配油的一种测量指标而要求它。对 SAE 5W 粘度级别的油来说，通常倾点规格为 $-36^{\circ}\text{C}$ ，而对 SAE 10W 粘度级别的油来说为 $-30^{\circ}\text{C}$ 。

“扫描 Brookfield 粘度计”测试 (ASTM D5133) 预测了由于与油凝结有关的空气混入而造成的可能的机油的可泵送性能。通常的扫描 Brookfield 凝胶指数规格为低于 12.0，并且在一种情况下低于 8.5。

第一和第二 LOFI 组分的特征在于其低到中的分子量。由气相渗透压测定法或膜渗透压法确定的  $M_n$  具体值为不大于约 60,000，并且通常范围为约 1,500 至约 50,000，优选为约 2,500 至约 40,000；例如约 4,000 至约 60,000。另外，分子量可以通过这种共聚物所表现出的比粘度而方便地表示。相应地，这种比粘度的通常范围为约 0.11 至约 2.2，优选为约 0.2 至约 0.9，最优选为约 0.2 至约 0.7。比粘度按照下式确定：

$$\text{比粘度} = (\text{溶液的 } K_{\text{vis}} / \text{溶剂的 } K_{\text{vis}}) - 1$$

其中“溶液的  $K_{\text{vis}}$ ”为在  $104^{\circ}\text{F}$  ( $40^{\circ}\text{C}$ ) 时应用粘度计常数为约 0.003cSt/秒的 Ubbelohde 型粘度计测量的在甲苯或商购的混合二甲苯作溶剂时 2.0 质量/体积百分比 (基于活性组分或“a.i.”) 的聚合物溶液的运动粘度；而“溶剂的  $K_{\text{vis}}$ ”为在相同温度下溶剂自身相应的运动粘度。

侧链类聚合物为用作 LOFI 的主要种类，并且这种聚合物具有作为侧链的亚甲基片段，优选为直侧链。虽然不希望被理论所束缚，但确信这些聚合物具有不同长度的亚甲基片段，而这些片段随机分布在聚合物的侧链上，这些片段与蜡晶体相联或共结晶，从而由于在聚合物中存在支链和不可结晶的片段而抑制晶体进一步生长。已经发现这类侧链在处理含有异链烷烃及 n-链烷烃的润滑油基料时特别有效。

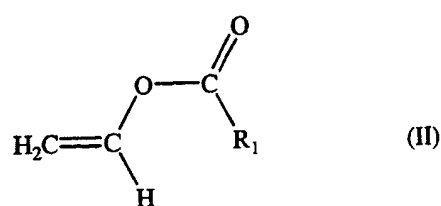
本发明的润滑油流动改进剂通常包括长链的流动改进聚合物或互聚物，这些物质含有由醇混合物得到的侧链酯基，从而醇的残基可以表征为重复的亚甲基单元，并且是油溶性的或者可分散的聚合组合物，

如上面所述，其通常具有低到中的数均分子量。

本发明的润滑油流动改进剂包括互聚物；优选为某些不饱和二羧酸酯与某些特定的可聚合的单体化合物即乙烯基酯、 $\alpha$ -烯烃或苯乙烯的共聚物。

最终被酯化的合适的烯属不饱和二羧酸或其酸酐具有位于相邻碳上的羧基或酸酐基，并且在未酯化的单体分子中含有4-10个碳。因此合适的二羧酸或酸酐包括富马酸、马来酐、中康酸、柠康酸和柠康酸酐、以及衣康酸和其酸酐。优选的特定二羧酸或酸酐单体将取决于其共聚单体的特性。因此，当共聚单体为乙烯基酯时，优选的二羧酸为富马酸。当共聚单体为 $\alpha$ -烯烃或苯乙烯时，优选的二羧基单体为马来酸酐。另外，对于二羧酸或酸酐单体首先酯化然后共聚合，或首先共聚合自由酸或酸酐单体然后酯化来说，是否优选取决于二羧基单体及其共聚单体的具体特性。因此，在与乙烯基酯共聚合之前，通常首先酯化富马酸单体或任何其它的二羧酸单体。相反，通常首先使马来酐与苯乙烯或 $\alpha$ -烯烃聚合，然后进行酯化。

正如上面所指出的，二羧基单体可以与多种不同的共聚单体共聚；这些共聚单体的第一类为由通式(II)定义的乙烯基酯共聚单体：



其中  $\text{R}_1$  为含有约1-18个碳原子的烷基，优选为约1-6个碳原子，最优选为1个碳原子，因而优选的通式(II)的酯单体为乙烯基乙酸酯。

润滑油流动改进剂的优选共聚物或互聚物为其平均侧链碳数特征如上文所述的二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物。

在聚合反应混合物中乙烯基酯单体即通式(II)与不饱和二羧基单体即通式(I)的摩尔比通常可以为约3.0:1至0.33:1，优选为约1.5:1至0.7:1，最优选为约1.1:1至0.8:1。本发明的这些共聚物可以通过

常规的自由基聚合反应技术来制备，例如由所有组分单体的混合物开始，而该混合物基本上不含均聚物或共聚物。可以应用常规的自由基聚合反应催化剂，例如偶氮二-(异丁腈)、叔-丁基过氧化氢及苯甲酰过氧化物。这种聚合可以按纯物质或主体反应(即没有溶剂存在)或者在基本不含溶剂的条件下进行。酯单体的聚合反应优选在惰性烃溶剂如己烷或庚烷或低粘度润滑油中进行。聚合反应在无氧反应器中进行，并且可如本领域中已知的应用氮气气氛保持所希望的气氛。根据所选择的引发剂，可以应用约 65℃ 至约 150℃ 的温度。在大气压或超过大气压下以间歇或连续方式进行聚合反应。当达到优选的聚合反应程度(或共聚物的分子量)时，可应用已知技术使聚合反应停止，例如向反应混合物中加入抑制剂，或者可以允许聚合反应进行完全。当应用不同于润滑油的溶剂时，在 LOFIs 准备溶解或分散以形成浓缩物或包含在润滑油制剂中之前，通过本领域已知的标准处理方法使溶剂与所得到的 LOFI 共聚物分离。

用于与不饱和二羧基单体共聚的第二类共聚单体为 $\alpha$ -单烯烃。直链 $\alpha$ -烯烃比支链 $\alpha$ -烯烃更优选。另外，如果存在支链，则支链优选存在于 $\beta$ -碳上，并且这种支链含有不超过约 5、优选不超过约 2 个碳。合适的 $\alpha$ -烯烃每个分子中通常含有约 6-46，例如约 10-22，并且优选为约 18 个碳原子。可以应用烯烃的混合物，例如  $C_{10}$ - $C_{24}$  的混合物。代表性 $\alpha$ -烯烃包括 1-己烯、1-庚烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十一碳烯、1-二十二碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、2-甲基十八碳烯、2-乙基二十碳烯、及其混合物。在反应混合物中所应用的 $\alpha$ -烯烃与不饱和二羧基单体的摩尔比的通常范围为约 1.2:1 至约 0.8:1，优选为约 1.1:1 至约 0.9:1，最优选为约 1:1。这一类中优选的共聚物为 1-十八碳烯与马来酸酐的共聚物，该共聚物随后按下文所描述的方式用醇酯化。

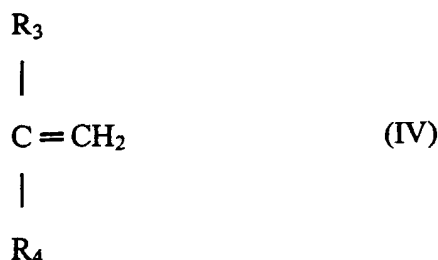
用于与不饱和二羧基单体共聚的第三种优选共聚单体为苯乙烯。在形成这种优选的未酯化的中间聚合物时，苯乙烯与含不饱和二羧基的单体(例如马来酸酐)的摩尔比通常可以为约 3:1 至约 1:1；优选为

约 2:1 至约 1:1, 最优选为约 1.5:1 至约 1:1。最优选应用等摩尔量的苯乙烯和含不饱和羧基的单体(例如马来酸酐)。另外, 在反应混合物中还可以包含少量的其它各种可互聚的共聚单体。少量通常是指每摩尔含羧基单体有少于约 1, 优选少于约 0.3 摩尔的各种其它单体。类似的考虑, 对于应用 $\alpha$ -烯烃作为与二羧基单体互聚的共聚单体来说, 可以应用相应的其它各种单体。

使苯乙烯或 $\alpha$ -烯烃与含二羧基的单体聚合的各种方法在本领域中是已知的, 不需要在这里详细讨论。这类方法包括纯的和主体聚合技术。通常进行应用苯乙烯或 $\alpha$ -烯烃共聚单体与二羧基单体的聚合反应, 从而产生数均分子量数低于约 25,000, 优选为低于约 15,000 的未酯化互聚物, 所述数均分子量通过膜渗透压法来确定。酯化后, 这种分子量将是如上面所描述的以及相应的比粘度。

然后利用下面针对二羧基单体的酯化反应所描述的类型醇混合物, 对所得到的互聚物进行酯化。所述酯化反应可以在实现酯化的典型条件下, 通过加热含二羧基的聚合物和醇混合物而简单地完成。这类条件通常包括, 例如温度至少为约 80℃, 优选约 100℃至约 150℃, 前提条件是该温度要低于反应混合物的分解点, 并且随着反应的进行, 脱除酯化反应的水。这类条件可以任选包括应用过量醇反应物, 从而有利于酯化反应, 应用溶剂或稀释剂如矿物油、甲苯、苯、二甲苯等, 以及应用酯化反应催化剂如甲苯磺酸、硫酸、磷酸等。这些条件及其变化在本领域中是公知的。

本发明另一类有用的润滑油流动改进剂包括不饱和单酯的聚合物和共聚物, 优选为长侧链不饱和单酯的聚合物, 以及长和短侧链不饱和单酯的共聚物。LOFIs 的这类聚合物和共聚物被打算以这一类内的混合物或与上述其它 LOFIs 的混合物的形式应用, 前提条件是由所应用的醇得到的平均侧链碳数符合二元添加剂组合物的第一和第二组分中每一种的值。不饱和酯通常为丙烯酸酯或由通式(IV)表示的 2-烷基丙烯酸单酯:



其中  $R_3$  为氢或  $C_1$ - $C_5$  烷基； $R_4$  为  $COOR_5$  基团，其中  $R_5$  为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基，优选为  $C_{10}$ - $C_{18}$  烷基。2-烷基丙烯酸酯是其中  $R_3$  为烷基的一种。构成  $R_5$  的烃基代表制备该烃基的醇混合物的烃基残基，其中当应用醇混合物时，所述醇优选为饱和的，尽管某种程度的不饱和也是允许的，例如在混合物中低于约 2 摩尔%的醇可以是不饱和的。相对于高度支链化的醇来说，直链醇或轻度支链化的醇是优选的。所应用的醇混合物为那些含有  $C_1$  至约  $C_{20}$  碳的物质，其应用比例应使单体分子的醇残基中的平均碳数优选为 (A) 11.0-12.4 或 (B) 12.7-15.0。受上面所述的平均碳数的限制，适用于制备通式 (IV) 的酯聚合物和共聚物的代表性的丙烯酸酯和  $C_1$ - $C_5$  的 2-烷基丙烯酸酯单体包括甲基丙烯酸酯、丙基甲基丙烯酸酯、丙基乙基丙烯酸酯、辛基丙基丙烯酸酯、癸基丁基丙烯酸酯、十二烷基戊基丙烯酸酯、己基甲基丙烯酸酯、辛基乙基丙烯酸酯、癸基甲基丙烯酸酯、十二烷基甲基丙烯酸酯、十四烷基甲基丙烯酸酯、十六烷基甲基丙烯酸酯、十八烷基甲基丙烯酸酯、十三烷基丙烯酸酯、十四烷基甲基丙烯酸酯、十五烷基丙烯酸酯、十六烷基丙烯酸酯和十八烷基丙烯酸酯。大部分优选的丙烯酸酯或 2-烷基丙烯酸酯为那些含有  $C_{12}$ - $C_{18}$  烷基酯的，其在酯的烷基(醇残基)部分的混合物中的碳数平均值如上面 (A) 和 (B) 中所述。

长链脂族酯为那些在通式 (IV) 中描述的物质，其中  $R_5$  可以由每个分子中含有 8-20 个碳原子的混合脂族醇来制备，其混合比例应使单体分子的醇残基的平均碳数优选为上述 (A) 11.0-12.4 或 (B) 12.7-15.0；其中饱和脂族醇是优选的。具有上述通式 (IV)、但其中  $R_5$  少于 10 个碳、优选为 1-5 个碳、并且基于整个聚合物其量为 5-50mol%、优选为

10-20mol%的短链不饱和酯，可以与长链不饱和酯共聚，前提条件是符合(A)和(B)的平均碳数限制。在给定的聚合物中优选所有的烷基酯具有相同的酸部分，例如酯的混合物为丙烯酸酯或2-烷基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸酯)的混合物。通式(IV)的聚合物或互聚物的特征在于上述的数均分子量和比粘度。

通式(IV)的聚合物和互聚物可以通过常规的自由基聚合反应技术进行制备，该技术由基本不含聚合物的所有组分单体的混合物开始。因此，所述聚合物通常为无规共聚物，而不是接枝或嵌段互聚物。可以应用常规的自由基聚合反应催化剂，如偶氮二(异丁腈)、叔丁基过氧化氢和苯甲酰过氧化物。这种聚合反应技术还包括纯的和主体聚合技术。酯单体的聚合反应优选在惰性烃溶剂如己烷或庚烷或低粘度润滑油中进行。所述聚合反应在无氧反应器中进行。正如本领域中已知的，可以通过在氮气气氛中进行聚合反应保持所希望的气氛。根据所选择的引发剂，可以应用约65℃至约120℃的温度。在大气压或超大气压下按间歇方式或连续方式进行聚合反应。当所希望的聚合反应程度达到时，可以通过已知的技术例如向反应混合物中加入抑制剂而使聚合反应停止，或者可以允许聚合反应进行完全。

无论是在共聚反应之前或之后，适当选择用于二羧酸或酸酐酯化的醇的性质，从而使二元LOFI添加剂组分中每一种的平均侧链碳数如下文所述。另外，尽管优选使二羧基单体的所有羧基完全酯化，但仅达到部分酯化也是允许的，但通常不低于约70mol%可得到的羧基被酯化，优选不低于约80mol%。因此，酯化反应通常利用醇的混合物来进行，所述醇可以为轻度支链化的，但优选为直链烷基。因此，用于酯化反应的醇选自 $C_1$ - $C_{24}$ 脂族醇，优选为 $C_4$ - $C_{24}$ 脂族醇，更优选为 $C_6$ - $C_{24}$ 脂族醇。相对于仲醇和叔醇来说，伯醇是优选的，尽管在各种醇混合物中允许存在某种程度的不饱和(即低于约2摩尔%)，但所述醇优选为饱和的。直链醇或轻度支链化的醇相对于高度支链化的醇来说是优选的。针对酯化反应具体选择的醇应该包括足够的烃(即碳链长度)，从而确保其在本发明的润滑油中的油溶性或可分散性。因此在 $C_4$ - $C_{26}$ 平

均碳数范围内的醇的混合物是优选的，最优选为  $C_6-C_{24}$  范围。另外，所选择的醇可以基于单一碳数的醇，前提条件是所得到的组分的侧链碳数符合下面所规定的值。但用于生产 LOFI 的第一和第二组分的醇以非常具体且明显的方式相互区别。其中一种 LOFI 组分，这里为了方便称之为第一组分，具有的平均侧链碳数为 11.0-12.4，更优选为 11.5-12.2。通过对生产单体的酯化反应中所应用的醇混合物进行气相色谱分析、或者通过聚合物的  $^{13}C$ -NMR 来确定平均侧链碳数。所述第一组分共聚物也可以称为“低熔点”组分。相反，第二 LOFI 组分(亦为“高熔点”共聚物组分)的平均侧链碳数应为 12.7-15.0，更优选为 12.8-14.0。因此合适醇的代表性例子包括 n-丁醇、仲-丁醇、异丁醇、n-戊醇、新戊醇、n-己醇、辛醇、异辛醇、癸醇、n-十二烷醇、n-二十三醇、n-二十四烷醇、n-十三烷醇、n-十四烷醇、n-十六烷醇、n-十八烷醇、及其混合物。

本发明的优选的润滑油组合物包括在润滑油制剂中与二元添加剂 LOFI 组合物组合的粘度指数改进剂。因此，尽管本发明的二元添加剂组合物不需要与粘度指数改进剂混合出售，但前者通常在后者存在时具有所希望的效果。打算与本发明的润滑油组合物或制剂组合、混合或共混的这些油溶性烃的聚合物粘度指数(V. I.)改进剂添加剂通常为高分子量的烃聚合物。在本发明中，V. I. 改进剂为具体的类型，并且为了达到其它性能或功能如增加分散性能，也可以对其进行衍生。这种多功能性 V. I. 改进剂在本领域中也是公知的。油溶性 V. I. 聚合物通常的数均分子量为约 20,000 至约 500,000，优选为约 25,000 至约 400,000，更优选为约 30,000 至约 300,000，该分子量通过凝胶渗透色谱法或膜渗透压法确定。

合适的烃聚合物的例子包括乙烯与至少一种另外的 $\alpha$ -烯烃单体共聚得到的共聚物，其中所述 $\alpha$ -烯烃单体的具有 3 至约 30 个碳原子，优选为约 3 至约 8 个碳原子，并且所述 $\alpha$ -烯烃单体可以为直链或支链的；任选可以存在低浓度如低于约 10wt%的非共轭二烯。特别优选的共聚物为包含乙烯和丙烯的共聚物。其它在本领域中已知的且适合用作本

发明的粘度指数改进剂的乙烯共聚物包括那些作为标记共聚物或嵌段共聚物(包括三元共聚物、四元共聚物等)描述的、以及那些在其共聚物链内及链间具有控制组成的均匀性和/或非均匀性的共聚物。(例如参见在“作为流变性能调节剂的聚合物(Polymers as Rheology Modifiers)”中, D. N. Schulz 和 J. E. Glass, 编辑, American Chemical Society, Washington D.C., 1991, “作为润滑油粘度调节剂的聚合物(Polymers as Lubricating Oil Viscosity Modifiers)”, G. Verstrate, M. J. Struglinski, 第十五章, 这里按可允许的程度作为参考引入)。

当在润滑油制剂中存在乙烯和一种或多种  $C_3-C_8$  的 $\alpha$ -烯烃的 V. I. 共聚物时, 所述二元添加剂 LOFI 组合物特别有效, 其中所述的共聚物包含大于约 30wt% 的乙烯, 优选大于约 35wt% 的乙烯, 更优选大于约 39wt% 的乙烯。在 V. I. 共聚物中可以存在的有用的乙烯的最大量并不关键, 前提条件是所述共聚物在润滑油制剂中仍可以作为粘度指数改进剂起作用; 例如, 该量应使共聚物在油组合物中保持可溶, 例如通常至多约 85wt% 的乙烯, 典型地至多约 75wt% 的乙烯。这种共聚物可以为基本上无定形的, 即这种共聚物不含晶体或者其晶体含量很难通过 X-射线或差示扫描量热法进行检测(例如, 该含量等于或稍大于与测试过程有关的试验误差)。乙烯和丙烯的共聚物是最优选的。适合代替丙烯来形成共聚物、或者与乙烯和丙烯组合应用形成三元共聚物、四元共聚物等的其它 $\alpha$ -烯烃包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烷、1-庚烯、1-辛烯等; 还有支链 $\alpha$ -烯烃如 4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基戊烯-1、4, 4-二甲基-1-戊烯和 6-甲基-庚烯-1 等, 以及它们的混合物。另外有用的是乙烯 $\alpha$ -烯烃的共聚物, 如乙烯-丙烯共聚物, 还包含少量的一种或多种非共轭二烯; 这种聚合物在本领域中被称为乙烯-丙烯三元共聚物或 EPDM。当存在时, 以所存在的乙烯和 $\alpha$ -烯烃的总量为基准, 非共轭二烯的量通常为大于 0, 例如约 0.5 至约 10wt%, 优选为约 1 至约 7wt%。乙烯丙烯共聚物的共混物也是有用的, 包括无定形或基本无定形的共聚物与部分结晶共聚物的共混物。当应用乙烯丙烯共聚物

的共混物或混合物时，这里所述的乙烯含量值通常用于混合物。也就是说，如果在混合物中单个共聚物的乙烯含量低于约 30wt%，但其与乙烯含量更高的共聚物共混从而使混合物的乙烯含量大于约 30wt%，则认为这种混合物在本发明的范围之内。相同的推理也适用于乙烯含量值在规定范围上限的共聚物，另外前提条件是 V. I. 混合物中任何组分的最大乙烯含量均应使共聚物分子在油组合物中保持可溶。另外，本领域中公知的其它类型的粘度指数改进剂（例如聚异丁烯、C<sub>6</sub>和高级  $\alpha$ -烯烃的均聚物和共聚物、苯乙烯与异戊二烯和/或丁二烯等的加氢聚合物、共聚物 and 三元共聚物）可以存在，并且可以与高乙烯含量的乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物组合应用。对于乙烯含量为 35wt%-85wt% 的乙烯-丙烯共聚物，可以应用 ASTM D3900 中所规定的程序测量其乙烯含量。当乙烯含量超过 85wt% 时，可以应用 ASTM D2238 得到甲基浓度，该甲基浓度以明确的方式与乙烯-丙烯共聚物的乙烯百分含量相关。当应用不同于丙烯的共聚单体时，没有覆盖宽乙烯含量的 ASTM 测试方法，但可以应用质子和 C-13 核磁共振谱来确定这种聚合物的组成。这些方法是绝对的技术方法，不需要进行标定，当操作时，应使给定元素的所有原子核对光谱贡献等同。对于乙烯含量范围未被 ASTM 测试所覆盖的乙烯-丙烯共聚物来说，以及对任何乙烯-丙烯共聚物来说，这些核磁共振法均可以应用。

在最终的润滑油组合物中，总的 V. I. 改进剂的浓度，特别是以高乙烯含量的乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物形式存在的改进剂通常按约 0.2-2.8wt% 的量应用，其精确量针对基料的特定类型和量以及润滑油组合物的目标性能进行选择。

V. I. 共聚物或其混合物可以通过塑炼、挤出、氧化或热降解而使分子量降低，并且其可以被氧化并含有氧。当应用混合物时，这种降解可以针对一种或多种共聚物进行，这些共聚物随后被共混，或者针对这些共聚物的共混混合物进行这种降解。另外包括的是衍生的聚合物，例如用活性单体如马来酸酐后接枝的乙烯-丙烯共聚物，该活性单体可以进一步与醇或胺例如亚烷基聚胺或羟胺反应，例如参见 US

4,089,794、4,160,739、4,137,185；或者乙烯和丙烯的共聚物与氮化合物反应或进行接枝，如 US 4,068,056、4,068,058、4,146,489 和 4,149,984 所述；这些专利的公开内容按可允许的程度作为参考引入。另外，制备用于本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物所应用的聚合反应方法和/或催化剂系统对实施本发明来说并不关键。用于制备这种共聚物的任何方法都可以应用，包括间歇反应器、连续搅拌釜反应器和管式反应器，以及应用催化剂系统如 Ziegler-Natta、茂金属、限定形状的催化剂系统和二胺催化剂系统。用于本发明的各种乙烯共聚物，包括聚合、衍生、共混和降解方法，均在同期申请的待审美国专利申请号为\_\_\_\_、申请日为\_\_\_\_（其与本申请一样亦转让给了相同的受让人）中方便地进行了概括。其公开内容在这里按可允许的程度作为参考引入。

本发明的润滑油组合物应用基料或基础油，所述基础油可以为天然的、合成的或天然与合成基础油的混合物。因此适用于制备本发明的润滑油组合物的基础油包括那些常规用作火花点火和压缩点火的内燃机的曲柄轴箱润滑油的物质，例如汽车和卡车发动机、轮船和铁路柴油机等。通过在常规用于和/或适合用作动力传输流体的基础油中应用本发明的二元添加剂组合物，也可以达到有利的结果，其中所述动力传输流体如自动传输流体、拖拉机流体、通用拖拉机流体和液压流体、重型液压液体、动力操舵流体等。齿轮润滑剂、工业用油、泵用油和其它润滑油组合物也可以通过结合本发明的添加剂而受益。

但当存在于其中基础油主要为“第 II 组”和/或“第 III 组”基料的组合物中时，本发明的二元添加剂 LOFI 组合物是特别有效的。由于汽车制造商和政府管理者针对机油和润滑油、特别是油的挥发性和燃料效率方面引入了更为严格的性能标准，因此最近这些基料变得更重要了。这些标准与基料性能之间的关系以及满足这些性能标准的困难在 Lubes'N'Grease, 6(3), 6(2000)和 5(3), 26 (1999)和 K. Crosthwait 等人的文章“高质量基料对 PCMO 燃料经济的影响(The Effect of High Quality Basestocks on PCMO Fuel Economy)”中

进一步进行了描述，其中后一篇文章在 1999 年的 Lubricants & Waxes Meeting of the National Petrochemical & Refiners Association (1999 年 11 月 11-12 日)上发表。美国石油协会 (API) 按下表确定组的划分或定义：

| 组别  | 饱和物     | 硫         | 粘度指数        |
|-----|---------|-----------|-------------|
| I   | <90%    | 和/或>0.03% | ≥ 80 且 <120 |
| II  | ≥ 90%   | ≤ 0.03%   | ≥ 80 且 <120 |
| III | ≥ 90%   | ≤ 0.03%   | ≥ 120       |
| IV  | 局限于 PAO |           |             |
| V   | 所有其它基料  |           |             |

另外，大多数商用第 II 组基料的粘度指数值范围为约 95 至约 100。因此，粘度指数范围为约 110-119 并具有第 II 组基料的其它性质的第 II 组基料已经非正式地被称为“第 II+组”基料。通常，为了产生高粘度指数的第 II 组基料，炼制者将基础油中存在的环烷烃转化为异链烷烃。因为异链烷烃可能对 LOFI 响应较弱，因此需要进一步改进 LOFI 技术。当在润滑油制剂中应用第 II 组基料时，更具体的是当应用第 II+组基料及应用第 III 组基料时，本发明是特别有用的；第 II 组和第 III 组基料的混合物与可以与本发明的 LOFIs 一起应用。另外，当第 II 组、第 II+组和/或第 III 组基料与第 I 组基料混合应用时，并且进一步当其中第 II+组和/或第 III 组基料的存在量至少为约 20wt% 时，本发明也是有效的。与一种或多种这类基料一起并且当还存在一种或多种如上文所述的高乙烯含量的粘度指数改进剂时是最有用的。从上表可以看出，由 API 定义的第 III 组基料的粘度指数区间是开放的，即表示为大于 120。针对本发明，所有第 III 组基料都适用于本发明，并且不必包括上限值，即如果基料按 API 理论确定为第 III 组基料，则不管其粘度指数有多高均在本发明的范围内。但为了清楚起见，可以说第 III 组基料预期具有大于或等于 120 并且小于或等于 200

的粘度指数；优选小于或等于 180，更优选小于或等于 160。第 II 组和第 III 组基料可以从几个生产厂家商购得到，包括 ExxonMobil、Chevron、Petro-Canada、Excel Paralubes 和 Motiva Enterprises。各制造商所应用的方法不必相同，但由“组”的定义所表征的基料应符合上面定义的特征。

本发明的二元添加剂组合物为油溶性的、借助于合适的溶剂可溶于油中、或者为稳定分散的材料。这里所应用的术语如油性、可溶性、或者稳定分散性并不一定表示所述材料在油中可以按所有比例可溶、可溶解、可混溶或者能被悬浮。但它确实表示二元添加剂组合物在油中是可溶的或可稳定分散的，其溶解或分散的程度足以使其在油的应用环境中达到预期的效果。另外，如果需要，另外组合其它添加剂也可能允许组合更高含量的特定二元添加剂组合物。因此，尽管可以向最终完全配制好的润滑油组合物中加入任何有效量的二元添加剂组合物，但预期这种有效量应足以使所述润滑油组合物具有一定量的二元添加剂组合物，通常少于 10wt%，更常见的是少于 1wt%，优选为约 0.005 至约 0.7wt%，例如约 0.02 至约 0.5wt%，并且更优选为约 0.05 至约 0.3wt%，以上所述量均以所述润滑油组合物的重量为基准。

每种 LOFI 组分的有效量通常方便地用一个比表示，即所定义的较低平均侧链碳数的共聚物（或者称为较低熔点组分或第一组分）与所定义的较高平均侧链碳数的共聚物（或者称为较高熔点组分或第二组分）之间的比，该比为约 95:5 至约 40:60；优选为约 90:10 至约 60:40；并且最优选为约 85:15 至约 75:25。换句话说，在最优选实施方案中，相对于在最终组合物中存在的所定义的第二组分来说，所定义的第一组分将具有更高的浓度。

可以按任何适宜方式将本发明的二元添加剂组合物组合到润滑油中。因此，可以通过在油中按所希望的浓度水平分散或溶解而将其直接加入到油中。这种共混操作可以在室温或升温下进行。另外，所述二元添加剂组合物可以与基础油共混形成浓缩物，然后这种浓缩物与润滑油基料共混从而得到最终组合物。以浓缩物的重量为基准，这种

浓缩物通常含有约 2.0wt%至约 90wt%的二元添加剂组合物，优选为约 40wt%-80wt%。所述浓缩物也可以包括 V. I. 改进剂。

本发明的二元添加剂组合物可以用于润滑油组合物中，所述润滑油组合物包括通常大量的润滑油或基料以及通常少量的二元添加剂组合物，但所述少量二元添加剂组合物可以有效改进这里所描述的流动性能。为了满足所选类型的润滑油组合物的具体要求而选择的更多常规添加剂也可以按需要加入。对于本发明的二元添加剂组合物来说，所述润滑油基料通常通过组合添加剂而适用于实施所选择的功能，从而形成被称作制剂或“完全配制油”的润滑油组合物。通常在这种制剂中存在的代表性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、清洁剂、防锈剂等。

腐蚀抑制剂亦称为抗腐蚀剂，减少与润滑油组合物接触的金属部件的降解。描述性的腐蚀抑制剂为磷硫代的烃，以及由磷硫代烃与碱土金属氧化物或氢氧化物反应得到的产品，所述反应优选在烷基化的酚或烷基酚硫酸酯存在时，并且还优选在二氧化碳存在时进行。所述磷硫代烃通过在温度范围 150°F-600°F (66°C-316°C) 内，使合适的烃如蒽烯、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯烃聚合物如聚异丁烯的重石油馏分与 5wt%-30wt% 的含磷硫化物反应 0.5-15 个小时而制备。可以按 US 1,969,324 中所教导的方式对磷硫代烃进行中和。

氧化抑制剂减少矿物油在应用过程中劣化的倾向，这种劣化可以由氧化产物如淤渣和清漆状物质在金属表面沉积及粘度增加得到证实。这类氧化抑制剂包括优选具有 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 烷基侧链的烷基酚硫酸酯的碱土金属盐如壬基苯酚硫化钙、t-辛基苯基硫化钡、二辛基苯基胺、苯基α-萘胺、磷硫代或硫代烃等。

摩擦调节剂用来使润滑油组合物如自动传输流体具有合适的摩擦特性。合适的摩擦调节剂的代表性例子在如下专利中可以找到：US 3,933,659 公开了脂肪酸和酰胺；US 4,176,074 描述了聚异丁烯基琥珀酸酐-氨基链烷醇的钼复合物；US 4,105,571 公开了二聚脂肪酸的甘油酯；US 3,779,928 公开了烷烃磷酸盐；US 3,778,375 公开了磷

酸盐与油酰胺的反应产物；US 3,852,205 公开了 S-羧基亚烷基烃基琥珀酰亚胺、S-羧基亚烷基烃基琥珀酸及其混合物；US 3,879,306 公开了 N-(羟基烷基)烯基琥珀酸或琥珀酰亚胺；US 3,932,290 公开了二-(低级烷基)亚磷酸酯和环氧化物的反应产物；以及 US 4,028,258 公开了磷硫代 N-(羟基烷基)烯基琥珀酰亚胺的烯化氧加合物。优选的摩擦调节剂包括琥珀酸酯、或其金属盐、烃基取代的琥珀酸或酸酐的金属盐和硫代二链烷醇如 US 4,344,853 中所描述的物质、以及各种钼化合物。

分散剂使在应用过程中由氧化形成的在油中不溶或基本不溶的化合物在流体中保持悬浮状态，从而防止淤渣絮凝和沉淀或沉积在金属部件上。合适的分散剂包括高分子量的烷基琥珀酸酯、油溶性聚异丁烯琥珀酸酐与乙烯胺如四乙烯五胺及其硼酸盐的反应产物。

泡沫控制可以由聚硅氧烷类的防沫剂如硅油和聚二甲基硅烷来提供。

正如其名称所暗示的，所述耐磨剂减少金属部件的磨损。常规耐磨剂的代表性例子为二烷基二硫代磷酸锌和二芳基二硫代磷酸锌(diaryldithiosphate)。

清洁剂和金属防锈剂包括磺酸的金属盐、烷基酚、硫代烷基酚、烷基水杨酸酯、环烷酸酯和其它油溶性的单-和二羧酸。强碱性(即高碱性的)金属盐，如强碱性的碱土金属磺酸盐(特别是 Ca 和 Mg 盐)经常用作清洁剂。这类材料的代表性例子以及它们的制备方法在 US 6,127,321 中可以找到，该专利以最初于 1985 年 7 月 11 日申请的申请为基础。

当含有这些常规的添加剂时，组合物通常按一定量混入基础油中，该量对提供其正常服务功能来说是有效的。另外已知的是这些添加剂中有一些可以提供一种以上的效果，例如分散剂-氧化抑制剂或分散剂-粘度指数改进剂。这些添加剂的代表性有效量如下所述：

| 添加剂     | %活性成分     |            |
|---------|-----------|------------|
|         | 体积        | 重量         |
| 腐蚀抑制剂   | 0.01-1    | 0.01-1.5   |
| 氧化抑制剂   | 0.01-1    | 0.01-1.5   |
| 分散剂     | 0.1-7     | 0.1-8      |
| 防沫剂     | 0.001-0.1 | 0.001-0.15 |
| 耐磨剂     | 0.001-1   | 0.001-1.5  |
| 摩擦调节剂   | 0.01-1    | 0.01-1.5   |
| 清洁剂/防锈剂 | 0.01-2.5  | 0.01-3     |
| 润滑油基料   | 余量        | 余量         |

当应用其它添加剂时，虽然并不必须，但希望制备包含二元添加剂组合物浓缩溶液或分散液(按上文所述的浓缩量)、以及一种或多种所述其它添加剂的添加剂浓缩物(当形成添加剂混合物时，所述浓缩物在这里被称为添加剂包)，从而可以向基础油或基料中同时加入几种添加剂，形成润滑油组合物。可以利用溶剂或伴随温和加热进行混合而利于添加剂浓缩物在润滑油中溶解，但这些并不很关键。当添加剂包与预定量的基料混合时，所述浓缩物或添加剂包通常配制成含有适量的二元添加剂组合物和任选的其它添加剂，从而在最终的制剂中能够提供所希望的浓度。因此，本发明的二元添加剂组合物可以与其它希望的添加剂一起加入到少量基础油或其它兼容的溶剂中，从而形成含有活性组分的添加剂包，其活性组分的总量通常为按合适比例的约2.0至约90wt%，并且优选为约5至约75wt%，最优选为约8至约50wt%的添加剂，并且剩余物为基础油。最终制剂通常可以应用约10wt%的添加剂包，并且剩余物为基础油。这里所表示的所述重量和体积百分比均以添加剂的活性组分(a. i.)的含量、和/或任何添加剂包或制剂的总重量为基准，所述总重量为每种添加剂的活性组分的重量与全部油或稀释剂的重量的总和。

下列实施例作为对所要保护的发明的具体描述而给出。但应该理

解的是本发明并不局限于在这些实施例中所述的具体细节。在这些实施例以及说明书的剩余部分中，如果不另外说明的话，所有份和百分比均为重量基准。

### 实施例 1

在第 II 组基料中  $C_{12.0}$ -FVA 和  $C_{13.2}$ -FVA 与商购 LOFIs 的比较

制备 SAE 5W-30 制剂，其含有 9.75% 的清洁剂-抑制剂添加剂包（包括下列组分：聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂、磺酸钙清洁剂、二烷基二硫代磷酸锌耐磨剂、二芳基胺抗氧化剂）、8.10% 的粘度指数改进剂和 82.15% 的第 II 组基料。所述粘度指数改进剂由以下物质的混合物组成：20wt% 的含 50wt% 乙烯的乙烯-丙烯共聚物和 80wt% 的含 72wt% 乙烯的乙烯-丙烯共聚物。所述基料在 40℃ 时的运动粘度为 22 cSt，在 100℃ 时为 4.5cSt，粘度指数为 118，倾点为 -18℃。所得到的不含 LOFI 的制剂在 -25℃ 的 CCS 测试中的冷起动粘度为 2,500cP，倾点为 -21℃。

表 1-3 中给出了各种 LOFI 的低温性能的比较。LOFI-1 为平均侧链碳数为 12.3 的二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物，已知其对降低倾点是有效的。LOFI-3 也是二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物，其平均侧链碳数为 13.2，已知其对降低具有高蜡含量及标记嵌段 OCP 粘度指数改进剂的基料中的 MRV TP-1 表观粘度是有效的。通过使特定的二烷基富马酸单体与乙烯基乙酸酯反应而制备所述二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物，所述反应通过由叔-丁基过辛酸酯引发的自由基聚合反应而进行。这些共聚物的平均碳数由  $^{13}\text{C}$ -NMR 确定。

正如表 1-3 所示， $C_{12.0}$ -FVA 要优于 LOFI-1 或 LOFI-3 或它们的组合物。但尽管油的倾点随  $C_{12.0}$ -FVA 浓度的升高而降低，但 MRV TP-1 表观粘度和扫描 Brookfield 凝胶指数值更差（即增加了）。

为了达到所要求的倾点，同时不降低 MRV TP-1 表观粘度和扫描 Brookfield 凝胶指数性能， $C_{12.0}$ -FVA 和  $C_{13.2}$ -FVA 按 80:20 的比组合能够应用更高的 LOFI 处理速率（更高的浓度）。

表 1 倾点 (°C)

| LOFI 浓度 (%) | LOFI-1        | LOFI-1+LOFI-3 | LOFI-3 | C <sub>12.0</sub> FVA | C <sub>12.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA |
|-------------|---------------|---------------|--------|-----------------------|-----------------------------------------------|
| 0.10        | -             | -             | -      | -33, -33              | -33                                           |
| 0.15        | -33, -33      | -30           | -27    | -                     | -                                             |
| 0.20        | -33, -33, -33 | -33           | -27    | -33, -33              | -36, -36                                      |
| 0.25        | -33, -36      | -30           | -27    | -                     | -36, -36                                      |
| 0.30        | -33           | -33           | -27    | -33, -36, -36         | -36                                           |

表 2 小型-旋转粘度计 (MRV) TP-1 表观粘度

| LOFI 浓度 (%) | LOFI-1              | LOFI-1+LOFI-3 | LOFI-3          | C <sub>12.0</sub> FVA           | C <sub>12.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA |
|-------------|---------------------|---------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0.10        | -                   | -             | -               | 27, 800                         | 35, 300                                       |
| 0.15        | 35, 200             | -             | 固体 <sup>1</sup> | -                               | -                                             |
| 0.20        | 30, 600,<br>48, 900 | -             | -               | 25, 600,<br>29, 500,<br>23, 300 | 32, 900,<br>27, 200                           |
| 0.25        | 44, 300             | -             | -               | -                               | 24, 700,<br>29, 700                           |
| 0.30        | -                   | -             | 固体 <sup>1</sup> | 41, 700 <sup>1</sup><br>42, 600 | 33, 900                                       |

脚注： 1 屈服应力失败

表 3 扫描 Brookfield 凝胶指数

| LOFI 浓度 (%) | LOFI-1 | LOFI-1+LOFI-3 | LOFI-3 | C <sub>12.0</sub> FVA | C <sub>12.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA |
|-------------|--------|---------------|--------|-----------------------|-----------------------------------------------|
| 0.10        | -      | -             | -      | 6.5                   | 7.4                                           |
| 0.15        | 9.9    | -             | 8.2    | -                     | -                                             |
| 0.20        | 9.7    | -             | -      | 8.2, 9.3              | 6.8, 6.5                                      |
| 0.25        | -      | -             | 6.6    | -                     | 5.9, 4.5                                      |
| 0.30        | -      | -             |        | 12.1                  | 7.5                                           |

实施例 2

含有高-乙烯含量的烯烃共聚物粘度指数改进剂的制剂

制备 SAE 5W-30 制剂，其含有 9.75%的清洁剂-抑制剂添加剂包 (如实施例 1 所述)、8.60%的粘度指数改进剂和 81.65%的第 II 组基料。所述粘度指数改进剂为含 72wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物。所述基料在

40℃时的运动粘度为 22 cSt，在 100℃时为 4.5cSt，粘度指数为 118，倾点为-18℃。所得到的不含 LOFI 的制剂在-25℃时的 CCS 粘度为 2,300cP，倾点为-21℃。

在这种制剂中应用高乙烯含量的 OCP 不利地提高了润滑油的倾点。为了克服这一倾点不利之处，现有技术已经教导可以应用高-和低-乙烯含量的 OCP 的组合物(参见 Engel 等人的 US 3,697,429)。但这种方法代表的是一种折衷手段。当向高-乙烯含量的 OCP 中加入低乙烯含量的 OCP 以改进润滑油对 LOFI 的响应时，需要提高粘度指数改进剂的处理速率，而粘度指数改进剂的增稠效果降低，并且组合物的冷起动粘度(CCS)提高。

如表 4 所示，对 SAE 5W-30 油来说，LOFI-1 和 LOFI-3(如实施例 1 所述)以及它们的混合物均不能将倾点有效降低至目标水平(-36℃)。但 C<sub>12.0</sub>-FVA 和 C<sub>13.2</sub>-FVA 的组合物确实能降低倾点，同时保持 MRV TP-1 表观粘度。

表 4  
含高-乙烯含量的 OCP 粘度指数改进剂<sup>1</sup>的 SAE 5W-30 的性能

| 测试          | LOFI-1 | LOFI-1+LOFI-3 | LOFI-3          | C <sub>12.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA |
|-------------|--------|---------------|-----------------|-----------------------------------------------|
| MRV TP-1 粘度 | 26,900 | 40,800        | 固体 <sup>2</sup> | 27,300                                        |
| 倾点(℃)       | -30    | -30           | -27             | -36                                           |
| 凝胶指数        | 8.3    | 12.0          | 11.9            | 8.2                                           |

脚注:

1 LOFI 含量 = 0.20wt%

2 屈服应力失败

实施例 3

在第 I 组和第 III 组基料的混合物中 C<sub>12.0</sub>-FVA 和 C<sub>13.2</sub>-FVA 与标准 LOFIs 的比较

制备 SAE 5W-30 制剂，其含有 8.90%的清洁剂-抑制剂添加剂包(如实施例 1 所述)、8.50%的粘度指数改进剂和 45.43%的第 I 组基料及 37.17%的第 III 组基料。所述粘度指数改进剂由以下混合物组成:

20wt%的含 50wt% 乙烯的 乙烯-丙烯共聚物和 80wt%的含 72wt% 乙烯的 乙烯-丙烯共聚物。

如表 5 所示, 不管是标准的 LOFIs (如前面所描述的 LOFI-1 和 LOFI-3; LOFI-4 为平均侧链碳数为 14.0 的二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物), 还是它们的组合物都不能在这种基料混合物中达到合格的性能(所有均失败于屈服应力)。但  $C_{12.0}$ -FVA 和  $C_{13.2}$ -FVA 的组合物导致很好的低温性能。

表 5  
第 I 和第 III 组基料的混合物的 SAE 5W-30 组合物的低温性能<sup>1</sup>

| LOFI 浓度<br>(%) | LOFI-1              | LOFI-3          | LOFI-1<br>+LOFI-3<br>(50:50) | LOFI-1<br>+LOFI-3<br>(80:20) | LOFI-1<br>+LOFI-4<br>(50:50) | LOFI-1<br>+LOFI-4<br>(80:20) | LOFI-3<br>+LOFI-4<br>(50:50) | LOFI-3<br>+LOFI-4<br>(80:20) | C <sub>12.0</sub> -FVA<br>+C <sub>13.2</sub> -FVA<br>(80:20) |
|----------------|---------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0.10           |                     |                 |                              |                              |                              |                              |                              |                              | 27,300/-30/11.4                                              |
| 0.15           | 48,900 <sup>2</sup> | 固体 <sup>2</sup> | 69,100 <sup>2</sup> /-30     | 67,500 <sup>2</sup> /-30     | 140,000 <sup>2</sup> /-30    | 65,200 <sup>2</sup> /-30     | 固体 <sup>2</sup> /-27         | 固体 <sup>2</sup> /-27         | 24,600/-33/8.2                                               |
| 0.20           | 43,500 <sup>2</sup> |                 |                              |                              |                              |                              |                              |                              | 25,900/-36/15.8                                              |
| 0.25           |                     |                 |                              |                              |                              |                              |                              |                              | 32,500/-36/9.2                                               |
|                |                     |                 |                              |                              |                              |                              |                              |                              | 35,300/-36                                                   |

脚注:  
1 测试结果: MRV TP-1 粘度/倾点/凝胶指数  
2 屈服应力失败

实施例 4

C<sub>12.0</sub>-FVA 与 C<sub>13.2</sub>-FVA 比的影响

制备 SAE 5W-30 制剂，其含有 9.75%的清洁剂-抑制剂添加剂包(如上文所述)、8.10%的粘度指数改进剂和 82.15%的第 II 组基料。所述粘度指数改进剂由以下混合物组成：20wt%的含 50wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物和 80wt%的含 72wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物。所述基料在 40℃时的运动粘度为 22 cSt，在 100℃时为 4.5cSt，粘度指数为 118，倾点为-18℃。所得到的不含 LOFI 的制剂在-25℃时的冷起动(CCS)粘度为 2,500cP，倾点为-21℃。

C<sub>12.0</sub>-FVA 与 C<sub>13.2</sub>-FVA 的比为 100:0-0:100。如表 6 所示，当 C<sub>12.0</sub>-FVA 与 C<sub>13.2</sub>-FVA 的比大于约 40:60 时，如总体低温性能所表示的，此时观察到最优低温性能(应用 0.25wt%的 LOFI)。

表 6 C<sub>12.0</sub>-FVA 与 C<sub>13.2</sub>-FVA 的比的影响<sup>1</sup>

| LOFI<br>浓度<br>(%) | C <sub>12.0</sub> -FVA: C <sub>13.2</sub> -FVA 的比 |                 |         |                 |         |            |
|-------------------|---------------------------------------------------|-----------------|---------|-----------------|---------|------------|
|                   | 100:0                                             | 80:20           | 75:25   | 67:33           | 33:67   | 0:100      |
| 0.25              |                                                   | 24,700/-36/5.9; | 26,100/ | 29,300/-36/7.4; | 36,600/ | 固体/-27/6.6 |
|                   |                                                   | 29,700/-36/4.5  | -33/6.1 | 28,400/-36/6.4  | -36/8.5 |            |
| 0.30              | 41,700/-33,<br>-36/8.2;<br>42,600/-36/1<br>2.1    | 33,900/-36/6.8  |         |                 |         |            |

脚注： 1 测试结果： MRV TP-1 粘度/倾点/凝胶指数

实施例 5

含有高乙烯含量的烯烃共聚物粘度指数改进剂的制剂

制备 SAE 10W-40 制剂，其含有 9.75%的清洁剂-抑制剂添加剂包(如上文所述)、10.30%的粘度指数改进剂和 79.95%的第 II 组基料。所述粘度指数改进剂为含 72wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物。所述基料在 40

℃时的运动粘度为 36.6cSt，在 100℃时为 6.1cSt，粘度指数为 113，倾点为-18℃。所得到的不含 LOFI 的制剂在-20℃时的冷起动粘度为 3,200cP，倾点为-18℃。

如表 7 所示，对 SAE 10W-40 油来说，标准的 LOFIs 组合物(如前文所述)及其混合物均不能有效降低倾点至目标水平(-30℃)。但 C<sub>12.0</sub>-FVA 和 C<sub>13.2</sub>-FVA 的组合物却能降低倾点，同时保持 MRV TP-1 表观粘度。

表 7  
含高-乙烯含量的 OCP 粘度指数改进剂的 SAE 10W-40 的性能<sup>1</sup>

| LOFI 浓度<br>(%) | LOFI-1     | LOFI-1<br>+LOFI-3 | LOFI-3                   | C <sub>12.0</sub> -FVA   | C <sub>12.0</sub> -FVA<br>+C <sub>13.2</sub> -FVA |
|----------------|------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|
| 0.10           | -          | -                 | -                        | 43,900 <sup>2</sup> /-24 | 34,300/-24                                        |
| 0.20           | 26,000/-27 | 29,200/-27        | 82,200 <sup>2</sup> /-27 | 34,100 <sup>2</sup> /-27 | 27,500/-30                                        |

脚注：

1 测试结果：MRV TP-1 粘度/倾点(℃)

2 屈服应力失败

实施例 6

C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub> 和 C<sub>12</sub> 富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物的比较

制备 SAE 5W-30 制剂，其含有 9.75%的清洁剂-抑制剂添加剂包(如上文所述)、8.10%的粘度指数改进剂和 82.15%的第 II 组基料。所述粘度指数改进剂由以下混合物组成：20wt%的含 50wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物和 80wt%的含 72wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物。所述基料在 40℃时的运动粘度为 22 cSt，在 100℃时为 4.5cSt，粘度指数为 118，倾点为-18℃。所得到的不含 LOFI 的制剂在-25℃时的冷起动粘度为 2,500cP，倾点为-21℃。

制备 SAE 10W-40 制剂，其含有 9.75%的清洁剂-抑制剂添加剂包(如上文所述)、10.50%的粘度指数改进剂和 79.75%的第 II 组基料。所述粘度指数改进剂由以下混合物组成：20wt%的含 50wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物和 80wt%的含 72wt%乙烯的乙烯-丙烯共聚物。所述基料在 40

℃时的运动粘度为 36.6 cSt，在 100℃时为 6.1cSt，粘度指数为 113，倾点为-18℃。所得到的不含 LOFI 的制剂在-20℃时的冷起动粘度为 3,400cP，倾点为-18℃。

在 SAE 5W-30 和 SAE 10W-40 中分别评价由 n-癸醇合成的 C<sub>10.0</sub>-FVA 以及由 n-癸醇和 n-十二烷醇的等摩尔混合物合成的 C<sub>11.0</sub>-FVA(应用实施例 1 中所描述的过程)。如表 8 所示，单独的 C<sub>10.0</sub>-FVA 和 C<sub>11.0</sub>-FVA、或者其与 LOFI-1 或 C<sub>13.2</sub>-FVA 的组合物都不如 C<sub>12.0</sub>-FVA 与 C<sub>13.2</sub>-FVA 的组合物有效。

表 8  
C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub> 和 C<sub>12</sub> 富马酸酯-乙烯基乙酸酯共聚物的性能比较

| LOFI                                          | LOFI 浓度(%) | SAE 5W-30 <sup>1,2</sup>     | SAE 10W-40 <sup>1,2</sup>   |
|-----------------------------------------------|------------|------------------------------|-----------------------------|
| C <sub>10.0</sub> -FVA                        | 0.20       | 固体 <sup>3</sup> /-21         | 固体 <sup>3</sup> /-18        |
| C <sub>10.0</sub> -FVA+LOFI-1                 | 0.16+0.04  | 固体 <sup>3</sup> /-27         | 450,500 <sup>3</sup> /-24   |
| C <sub>10.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA | 0.16+0.04  | 固体 <sup>3</sup> /-21         | 59,900/-24/7.9 <sup>4</sup> |
| C <sub>11.0</sub> -FVA                        | 0.20       | 固体 <sup>3</sup> /-21         | 固体 <sup>3</sup> /-21        |
| C <sub>11.0</sub> -FVA+LOFI-1                 | 0.16+0.04  | 138,500/-27                  | 70,900 <sup>3</sup> /-27    |
| C <sub>11.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA | 0.16+0.04  | 固体 <sup>3</sup> /-21         | 231,000 <sup>3</sup> /-24   |
| C <sub>12.0</sub> -FVA+C <sub>13.2</sub> -FVA | 0.16+0.04  | 30,200/-36/11.6 <sup>4</sup> | 34,600/-30/6.9 <sup>4</sup> |

脚注:

- 1 MRV TP-1 粘度/倾点(℃)
- 2 MRV TP-1 测试温度: 对于 SAE 5W-30 为-35℃; 对于 SAE 10W-40 为-30℃
- 3 屈服应力失败
- 4 凝胶指数

虽然在这里已经参考具体的实施方案对本发明进行了描述，但应该理解的是这些实施方案只描述了本发明的原理及用途。因此应该理解的是在不偏离所附权利要求定义的本发明的实质和范围的情况下，可以对这些描述性实施方案进行各种改进，并且可以设计其它方式。