

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097132302

※申請日期：97.8.22

※IPC 分類：C10M 169/104 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

潤滑油組合物

C10M 107/37

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 30/00

LUBRICATION OIL COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬修 亞瑟 佩吉
PAGE, MATTHEW ARTHUR
2. 哈瑞 巴布 桑卡拉
SUNKARA, HARI BABU
3. 肯錫 S 威傑斯卡拉
WIJESEKERA, KANTHI S.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年08月24日；60/957,725

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含(i)聚三亞甲基醚二醇及(ii)聚三亞甲基醚二醇之酸酯(單酯及/或二酯)之組合物及該等組合物作為潤滑油之用途。

本申請案與以下參考文獻有關：共同擁有之2006年11月7日申請之題為"POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL ESTERS"的美國申請案第11/593,954號；共同擁有之與其同時申請之題為"LUBRICATION OIL COMPOSITIONS"的美國臨時申請案第60/957,728號；共同擁有之與其同時申請之題為"LUBRICATION OIL COMPOSITIONS"的美國臨時申請案第60/957,716號；及共同擁有之與其同時申請之題為"LUBRICATION OIL COMPOSITIONS"的美國臨時申請案第60/957722號。

【先前技術】

聚三亞甲基醚二醇之某些單酯及二酯("PO3G酯")具有一定特性而使其適用於各種領域，包括用作潤滑劑，此如共同擁有之2006年11月7日申請之題為"POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL ESTERS"的美國申請案第11/593,954號中所揭示。

本發明係關於基於該等PO3G酯與聚三亞甲基醚二醇(PO3G)之組合的特定潤滑劑組合物。

【發明內容】

在一實施例中，本發明係關於一或多種PO3G與一或多

種PO3G酯之混合物以及一或多種添加劑作為潤滑油之用途。因此，本發明提供一種潤滑油組合物，其包含(i)包含(a)PO3G流體(在環境溫度下為流體之聚三亞甲基醚二醇)與(b)PO3G酯流體(在環境溫度下為流體之聚三亞甲基醚二醇之酯)之混合物的基本流體原料，及(ii)一或多種潤滑油添加劑。

當PO3G及PO3G酯係基於生物學上所產生之1,3-丙二醇時，可提供具有極高可再生內容物之潤滑劑組合物。

【實施方式】

除非另作定義，否則本文中所用之所有技術及科學術語均具有與熟習本發明所屬技術之一般技術者之通常理解相同的意義。在矛盾之情況下，將以本說明書(包括定義)為準。

除非明確說明，否則商標均以大寫字母展示。

除非另有說明，否則所有百分比、份數、比率等均以重量計。

當數量、濃度或其他值或參數係以範圍、較佳範圍或一系列上限較佳值與下限較佳值形式給出時，此應理解為具體地揭示由任何範圍上限或較佳值與任何範圍下限或較佳值之任何對形成之所有範圍，而與範圍是否分別地被揭示無關。除非另有說明，否則當本文中描述一定範圍之數值時，該範圍意欲包括其端點及該範圍內之所有整數及分數。當界定一範圍時，本發明之範疇並不意欲受限於所述特定值。

當使用術語"約"描述範圍之值或端點時，本揭示案應理解為包括所指之特定值或端點。

如本文中所使用之術語"包含"、"包括"、"具有"或其任何其他變體意欲涵蓋非排他性包括。舉例而言，包含一列元件之製程、方法、製品或裝置並非必然僅限於彼等元件，而可包括其他未明確列出之元件或該等製程、方法、製品或裝置所固有之元件。此外，除非明確相反地說明，否則"或"係指包括性之或而非排他性之或。舉例而言，以下項中之任一項均滿足A或B狀況：A為真(或存在)且B為假(或不存在)；A為假(或不存在)且B為真(或存在)；及A與B均為真(或存在)。

使用"一"用於描述本發明之元素及組份。此舉僅為方便之故且給出本發明之一般含義。除非明顯意謂其他意義，否則此描述應理解為包括一個或至少一個且單數亦包括複數。

本文中之材料、方法及實例僅為說明性的且除如特別說明以外，其並不意欲具限制性。儘管類似或等同於本文所述之彼等方法及材料的方法及材料可用於本發明之實踐或測試，但本文中描述合適之方法及材料。

基本流體原料

如上所指示，用於本發明之潤滑油組合物之基本流體原料包含在環境溫度(25°C)下為流體的PO3G與PO3G酯之混合物。該基本流體原料亦可包含其他天然及/或合成流體輔潤滑劑。

天然流體輔潤滑劑之實例包括通常來源於植物且通常由甘油三酯組成之植物油基潤滑劑。一般而言，此等者在室溫下為液體。儘管植物之許多不同部分可產生油，但在實務中通常主要自油籽植物之種子提取油。該等油包括可食用與不可食用油，且包括(例如)高油酸葵花籽油、菜籽油、大豆油、蓖麻油及其類似物，以及改質油，諸如US6583302(脂肪酸酯)及I. Malchev, "Plant-Oil-Based Lubricants"(購自Department of Plant Agriculture, Ontario Agriculture College, University of Guelph, 50 Stone Road W., Guelph, Ontario, Canada N1G 2W1)中所揭示。

合成流體輔潤滑劑(除PO3G及PO3G酯之外)包括潤滑油，諸如烴油，諸如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-異丁烯共聚物；聚氧基伸烷基二醇聚合物(除PO3G之外)及其衍生物，諸如氧化乙烯與氧化丙烯共聚物；以及二羧酸與各種醇之酯，諸如己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、反丁烯二酸二-己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二異辛酯、壬二酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二癸酯及亞麻油酸二聚體之2-乙基己二酯。

較佳地，基料包含大量PO3G/PO3G酯混合物(以基料之重量計大於50重量%)。在一些實施例中，基料可包含以基本流體原料之總重量計約66重量%或66重量%以上，或約75重量%或75重量%以上，或約90重量%或90重量%以上，或約95重量%或95重量%以上之量的PO3G/PO3G酯混合物。在一些較佳實施例中，基本流體原料僅(或大體上僅)

包含PO3G/PO3G酯混合物。

在一實施例中，PO3G/PO3G酯在基本流體原料中之重量比率為大於1:1(PO3G為主要組份)，或約1.5:1或1.5:1以上，或約2:1或2:1以上，或約5:1或5:1以上，或約20:1或20:1以上。又，重量比率較佳為約25:1或25:1以下，或約20:1或20:1以下，或約10:1或10:1以下。

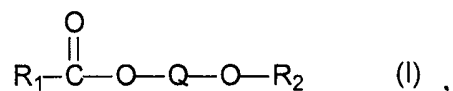
在另一實施例中，PO3G酯/PO3G在基本流體原料中之重量比率為大於1:1(PO3G酯為主要組份)，或約1.5:1或1.5:1以上，或約2:1或2:1以上，或約5:1或5:1以上，或約20:1或20:1以上。又，重量比率較佳為約25:1或25:1以下，或約20:1或20:1以下，或約10:1或10:1以下。

在另一實施例中，PO3G/PO3G酯在基本流體原料中之重量比率為約1:1(兩種組份之重量大致相等)。

潤滑油組合物較佳包含以潤滑油組合物之總重量計約50重量%或50重量%以上之量的基油原料。在各種實施例中，潤滑油可包含以潤滑油組合物之總重量計約75重量%或75重量%以上，或約90重量%或90重量%以上，或約95重量%或95重量%以上之量的基料。

聚三亞甲基醚二醇之單酯及二酯

在一些實施例中，PO3G酯包含一或多種式(I)化合物：



其中Q表示聚三亞甲基醚二醇在去除羥基之後的殘基，R₂

為H或 R_3CO ，且 R_1 及 R_3 中之每一者單獨地為含有4至40個碳原子、較佳至少6個碳原子、更佳至少8個碳原子之經取代或未經取代之芳族、飽和脂族、不飽和脂族或環脂族有機基團。在一些實施例中， R_1 及 R_3 中之每一者均具有20個或20個以下之碳原子，且在一些實施例中具有10個或10個以下之碳原子。在一些較佳實施例中， R_1 及 R_3 中之每一者均具有8個碳原子。

PO3G酯較佳係藉由使主要包含1,3-丙二醇之含羥基單體(含有2或2個以上羥基之單體)縮聚形成PO3G(如下文進一步詳述中所揭示)，繼而以單羧酸(或等效物)酯化來製備，如2006年11月7日申請之題為"POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL ESTERS"的美國申請案第11/593,954號中所揭示。

由此所製備之PO3G酯為以酯之總重量計較佳包含約50重量%至100重量%、更佳約75重量%至100重量%之二酯及0至約50重量%、更佳0至約25重量%之單酯的組合物。較佳地，該等單酯及二酯為2-乙基己酸之酯。

用於製備該酯之PO3G無需與基本流體原料之PO3G共組份相同。

聚三亞甲基醚二醇(PO3G)

出於本發明之目的，PO3G為寡聚或聚合醚二醇，其中至少50%之重複單元為三亞甲基醚單元。更佳地，約75%至100%、更佳約90%至100%且甚至更佳約99%至100%之重複單元為三亞甲基醚單元。

PO3G較佳係藉由使包含1,3-丙二醇之單體較佳在酸性催化劑存在下縮聚來製備，由此產生含有 $-(CH_2CH_2CH_2O)-$ 鍵(例如三亞甲基醚重複單元)之聚合物或共聚物。如上所指示，至少50%之重複單元為三亞甲基醚單元。

當使用硫酸酸性催化劑(諸如硫酸)來製備PO3G時，所得產物較佳含有小於約20 ppm、更佳小於約10 ppm之硫。

除三亞甲基醚單元之外，可存在較少量之其他單元，諸如其他聚伸烷基醚重複單元。在本揭示案之內容中，術語"聚三亞甲基醚二醇"涵蓋由基本上純的1,3-丙二醇製備之PO3G以及含有達約50重量%之共聚單體的彼等寡聚物及聚合物(包括下述彼等者)。

用於製備PO3G之1,3-丙二醇可藉由各種熟知化學途徑中之任一者或藉由生化轉化途徑獲得。較佳途徑如(例如)US5015789、US5276201、US5284979、US5334778、US5364984、US5364987、US5633362、US5686276、US5821092、US5962745、US6140543、US6232511、US6235948、US6277289、US6297408、US6331264、US6342646、US7038092、US7084311、US7098368、US7009082及US20050069997A1中所述。

較佳地，自可再生來源以生化法獲得1,3-丙二醇("以生物學方法得到之"1,3-丙二醇)。

1,3-丙二醇之尤佳來源為經由醱酵製程使用可再生生物來源。作為來自可再生來源之起始物質的說明性實例，已描述1,3-丙二醇(PDO)之生化途徑，其利用由生物學及可

再生資源產生之原料(諸如玉米原料)。舉例而言，克雷伯氏菌(*Klebsiella*)、檸檬酸桿菌(*Citrobacter*)、梭狀芽孢桿菌(*Clostridium*)及乳酸桿菌(*Lactobacillus*)種中發現能夠將甘油轉化為1,3-丙二醇之菌株。若干公開案中揭示該技術，該等公開案包括 US5633362、US5686276 及 US5821092。其中 US5821092 揭示一種使用重組生物體自甘油以生物學法產生1,3-丙二醇之製程。該製程併有以對於1,2-丙二醇具有特異性之異源 pdu 二醇脫水酶基因轉化之大腸桿菌(*E. coli*)。使經轉化之大腸桿菌在作為碳源之甘油存在下生長且自生長培養基分離出1,3-丙二醇。由於細菌與酵母均可將葡萄糖(例如玉米糖)或其他碳水化合物轉化為甘油，故該等公開案中所揭示之製程提供1,3-丙二醇單體之快速、廉價且對環境負責的來源。

以生物學方法得到之1,3-丙二醇，諸如藉由上文所述及所提之製程所產生者，含有來自組成用於產生1,3-丙二醇之原料的植物所併有之大氣二氧化碳之碳。以此方式，較佳適用於本發明之情形的以生物學方法得到之1,3-丙二醇僅含有可再生碳，而非化石燃料基或石油基碳。因此利用以生物學方法得到之1,3-丙二醇之PO3G及基於其之酯對環境具有較少影響，此係因為組合物中所用之1,3-丙二醇不消耗正逐漸減少之化石燃料，且在降解之後將碳釋放回大氣中以再次為植物所使用。因此，本發明之組合物可表徵為與包含石油基二醇之類似組合物相比較天然且具有較少環境影響。

以生物學方法得到之1,3-丙二醇、PO3G及PO3G酯可藉由雙重碳同位素指紋法而與由石化來源或化石燃料碳產生之類似化合物區分開來。該方法有效區分化學上相同之物質，且根據生物圈(植物)組份之生長來源(且可能為年齡)解析共聚物中之碳。同位素 ^{14}C 及 ^{13}C 為該問題帶來補充資訊。核半衰期為5730年之放射性碳定年同位素(^{14}C)明確地使得可在化石("死")與生物圈("活")原料之間解析標本碳(Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles," **Characterization of Environmental Particles**, J. Buffle及H.P. van Leeuwen編輯，IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc)第1卷第1部分(1992) 3-74)。放射性碳定年中之基本假設為大氣中之 ^{14}C 濃度之恆定性引起活有機體中之 ^{14}C 之恆定性。當處理經分離之樣品時，樣品之年齡可大致藉由以下關係推斷：

$$t = (-5730/0.693) \ln(A/A_0),$$

其中 t =年齡，5730年為放射性碳之半衰期，且 A 及 A_0 分別為樣品及現代標準之特定 ^{14}C 活性(Hsieh, Y., **Soil Sci. Soc. Am J.**, 56, 460, (1992))。然而，由於自1950以來之大氣層核測試及自1850年以來之化石燃料燃燒， ^{14}C 獲得第二地球化學時間特徵。其在大氣 CO_2 中且因此在活生物圈中之濃度在核測試高峰期(在二十世紀六十年代中期)約為雙倍。此後其逐漸回復至約 1.2×10^{-12} 之穩態宇生(大氣)基線同位素比率($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)，其中近似弛緩"半衰期"(relaxation half-life)為7-10年。(此後面之半衰期不可自字

面上理解；相反地，必須使用詳細之大氣核輸入/衰變函數來追蹤自核時代開始以來大氣及生物圈 ^{14}C 之變化)。正是此後面之生物圈 ^{14}C 時間特徵支持新近生物圈碳之年度定年前景。 ^{14}C 可藉由加速器質譜(AMS)量測，其結果以"現代碳分數"(f_M)單位給出。 f_M 係以國家標準與技術研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)標準參考物質(Standard Reference Material, SRM)4990B及4990C(分別稱為草酸標準物HOxI及HOxII)定義。基本定義係指0.95乘HOxI之 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率(參考AD 1950)。此大致等於經衰變校正之工業革命前木材。對於當前活生物圈(植物物質)而言， $f_M \approx 1.1$ 。

穩定碳同位素比率($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)提供來源辨別及解析之補充途徑。所給生物來源物質中之 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率為固定二氧化碳時大氣二氧化碳中之 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率之結果，且亦反映精確之代謝路徑。亦存在區域性變化。石油、 C_3 植物(闊葉樹)、 C_4 植物(草)及海相碳酸鹽均顯示 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 及相應 $\delta^{13}\text{C}$ 值之顯著差異。此外， C_3 及 C_4 植物之脂質物質的分析結果由於代謝路徑之故與來源於相同植物之碳水化合物組份之物質不同。在量測精度範圍內， ^{13}C 由於同位素分餾效應而顯示較大變化，對於本發明而言，同位素分餾效應中最顯著者為光合機制。植物中碳同位素比率差異之主要原因與植物中光合碳代謝路徑、尤其初級羧基化(亦即，初始大氣 CO_2 固定)期間發生之反應之差異密切相關。植物之兩大類為併有" C_3 "(或卡爾文-本森(Calvin-Benson))光合循環之彼等

者及併有 "C₄" (或哈奇-斯萊克 (Hatch-Slack)) 光合循環之彼等者。C₃ 植物 (諸如闊葉樹及針葉樹) 主要在溫帶氣候區。在 C₃ 植物中，初級 CO₂ 固定或羧基化反應涉及酶核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶，且第一穩定產物為 3-碳化合物。另一方面，C₄ 植物包括諸如熱帶草、玉米及甘蔗之植物。在 C₄ 植物中，涉及另一種酶磷酸烯醇式-丙酮酸羧化酶之另一羧基化反應為初級羧基化反應。第一穩定碳化合物為 4-碳氫酸 (carbon acid)，隨後 4-碳氫酸被脫羧基化。由此釋放之 CO₂ 藉由 C₃ 循環再固定。

C₄ 與 C₃ 植物均展現一定範圍之 ¹³C/¹²C 同位素比率，但典型值為每密耳 (C₄) 約 -10 至 -14 及每密耳 (C₃) -21 至 -26 (Weber 等人, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2942 (1997))。煤及石油通常屬於此後面之範圍內。¹³C 量測尺度最初係以用皮迪箭石 (pee dee belemnite) (PDB) 石灰石設定之零來界定，其值係以與該物質之每一千偏差之份數給出。"δ¹³C" 值係以每一千 (每密耳) 之份數計 (縮寫 ‰)，且如下計算：

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{樣品}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}} \times 1000\text{‰}$$

由於 PDB 參考物質 (RM) 已耗盡，故已與 IAEA、USGS、NIST 及其他所選國際同位素實驗室合作開發一系列替代 RM。對與 PDB 之每密耳偏差的表示為 δ¹³C。藉由對質量 44、45 及 46 之分子離子進行高精度穩定比率質譜測定 (stable ratio mass spectrometry, IRMS) 對 CO₂ 進行量測。

因此，以生物學方法得到之 1,3-丙二醇及包含以生物學

方法得到之1,3-丙二醇之組合物可基於 $^{14}\text{C}(\text{f}_\text{M})$ 及雙重碳同位素指紋與其石化來源對應物完全區分開來，從而指示物質之新組成。區分該等產品之能力有益於商業上追蹤該等物質。舉例而言，可將包含"新"與"舊"碳同位素概況之產品與僅由"舊"物質製成之產品區分開來。因此，本發明之物質可在商業上基於其獨特概況且為確認競爭性、確定存放期及尤其為評估環境影響之目的而進行跟蹤。

較佳地，用作反應物或用作反應物之組份之1,3-丙二醇如藉由氣相層析分析所測定應具有大於約99重量%且更佳大於約99.9重量%之純度。尤佳者為如US7038092、US7098368、US7084311及US20050069997A1中所揭示之經純化1,3-丙二醇以及如US20050020805A1中所揭示由其製備之PO3G。

經純化1,3-丙二醇較佳具有以下特徵：

(1) 在220 nm下之紫外線吸收小於約0.200，且在250 nm下之紫外線吸收小於約0.075，且在275 nm下之紫外線吸收小於約0.075；及/或

(2) $L^*a^*b^*$ 色值小於約0.15(ASTM D6290)且在270 nm下之吸光度小於約0.075之組成；及/或

(3) 小於約10 ppm之過氧化物組成；及/或

(4) 如由氣相層析法所量測，小於約400 ppm、更佳小於約300 ppm且更佳小於約150 ppm之總有機雜質(除1,3-丙二醇之外的有機化合物)濃度。

用於製備PO3G之起始物質將視所要PO3G、起始物質可

用性、催化劑、設備等而定且包含"1,3-丙二醇反應物"。"1,3-丙二醇反應物"意謂1,3-丙二醇，以及較佳聚合度為2至9之1,3-丙二醇之寡聚物及預聚物，及其混合物。在一些情況下，可能希望使用達10%或10%以上之低分子量寡聚物(在其可獲得之情況下)。因此，較佳地，起始物質包含1,3-丙二醇以及其二聚物及三聚物。尤佳之起始物質以1,3-丙二醇反應物之重量計含有約90重量%或90重量%以上1,3-丙二醇，且更佳含有99重量%或99重量%以上1,3-丙二醇。

PO3G可經由此項技術中已知之多種製程製備，諸如US6977291及US6720459中所揭示之製程。較佳製程如US7074969、US7157607、US7161045及US7164046中所述。

如上所指示，除三亞甲基醚單元之外，PO3G可含有較少量之其他聚伸烷基醚重複單元。因此，用於製備聚三亞甲基醚二醇之單體除1,3-丙二醇反應物之外可含有至多50重量%(較佳約20重量%或20重量%以下，更佳約10重量%或10重量%以下，且更佳約2重量%或2重量%以下)之共聚單體多元醇。適用於該製程中之共聚單體多元醇包括脂族二醇，例如乙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、3,3,4,4,5,5-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇及3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟-1,12-十二烷二醇；環脂族二醇，例如1,4-環己二醇、1,4-環己烷二

甲醇及異山梨醇；及聚羥基化合物，例如甘油、三羥甲基丙烷及異戊四醇。共聚單體二醇之較佳族群係選自由以下各物組成之群：乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇、C₆-C₁₀二醇(諸如1,6-己二醇、1,8-辛二醇及1,10-癸二醇)及異山梨醇以及其混合物。除1,3-丙二醇之外，尤佳之二醇為乙二醇，且C₆-C₁₀二醇亦可為尤其適用的。

含有共聚單體之一種較佳PO3G為聚(三亞甲基-伸乙基醚)二醇，諸如US20040030095A1中所述。較佳聚(三亞甲基-伸乙基醚)二醇係藉由酸催化之50莫耳%至約99莫耳%(較佳為約60莫耳%至約98莫耳%，且更佳為約70莫耳%至約98莫耳%)1,3-丙二醇與至多50莫耳%至約1莫耳%(較佳為約40莫耳%至約2莫耳%，且更佳為約30莫耳%至約2莫耳%)乙二醇的縮聚來製備。

較佳地，純化之後的PO3G基本上無酸性催化劑端基，但可含有極低含量之在約0.003至約0.03 meq/g範圍內的不飽和端基，主要為烯丙基端基。可認為此類PO3G包含具有以下式(II)及(III)之化合物(基本上由該等化合物組成)：



其中m在一定範圍內以使Mn(數量平均分子量)在約200至約10000之範圍內，其中式(III)化合物以一定量存在以使

烯丙基端基(較佳所有不飽和端或端基)以約0.003至約0.03 meq/g範圍內之量存在。

適用於本發明之較佳PO3G具有至少約250、更佳至少約500且更佳至少約1000之Mn(數量平均分子量)。Mn較佳小於約10000，更佳小於約5000，且更佳小於約2500。亦可使用PO3G之摻合物。舉例而言，PO3G可包含較高與較低分子量之PO3G之摻合物，較佳地，其中較高分子量之PO3G具有約1000至約5000之數量平均分子量，且較低分子量之PO3G具有約200至約950之數量平均分子量。經摻合PO3G之Mn較佳應仍處於上述範圍內。

較佳用於本文中之PO3G通常為多分散的，其具有較佳約1.0至約2.2、更佳約1.2至約2.2且更佳約1.5至約2.1之多分散性(亦即Mw/Mn)。多分散性可藉由使用PO3G之摻合物來調節。

適用於本發明之PO3G較佳具有小於約100 APHA且更佳小於約50 APHA之色值。PO3G之黏度較佳大於PO3G酯之黏度。在40°C下，較佳黏度為約100 cS或100 cS以上。

酸及等效物

PO3G之酯化係藉由與酸及/或等效物(較佳單羧酸及/或等效物)反應而進行。

"單羧酸等效物"意謂在與聚合二醇反應時大體上如單羧酸般執行之化合物，此如通常由一般熟習相關技術者所識別。出於本發明之目的，單羧酸等效物包括(例如)單羧酸之酯及酯形成衍生物，諸如酸鹵化物(例如酸氯化物)及酸

酐。

較佳地，使用具有式 $R\text{-COOH}$ 之單羧酸，其中 R 為含有 6 至 40 個碳原子的經取代或未經取代之芳族、脂族或環脂族有機部分。

不同單羧酸及/或等效物之混合物亦合適。

如上所指示，單羧酸(或等效物)可為芳族、脂族或環脂族。就此而言，"芳族"單羧酸為羧基與苯環系統中之碳原子連接之單羧酸，諸如下述彼等單羧酸。"脂族"單羧酸為羧基與完全飽和之碳原子連接或與為烯烴雙鍵之部分的碳原子連接之單羧酸。若碳原子處於環中，則等效物為"環脂族"。

單羧酸(或等效物)可含有任何取代基或其組合(諸如，如鹽胺、胺、羧基、鹵素、羥基等之官能基)，只要該等取代基不干擾酯化反應或不會不利地影響所得酯產物之特性即可。

單羧酸及等效物可來自任何來源，但較佳來源於天然來源或生物來源。

以下酸及其衍生物尤其較佳：月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸、苯甲酸、辛酸、芥子酸、棕櫚油酸、十五烷酸、十七烷酸、十九烷酸、亞麻油酸、花生四烯酸、油酸、戊酸、己酸、癸酸及 2-乙基己酸以及其混合物。尤佳之酸或其衍生物為 2-乙基己酸、苯甲酸、硬脂酸、月桂酸及油酸。

酯化製程

為製備該等酯，可在約100℃至約275℃、較佳約125℃至約250℃範圍內之溫度下，較佳在惰性氣體存在下，使PO3G與單羧酸接觸。該製程可在大氣壓力下或在真空下進行。在接觸期間形成水，且其可在惰性氣體流中或在真空下移除以驅使反應完成。

為促進PO3G與羧酸之反應，通常使用酯化催化劑，較佳為無機酸催化劑。無機酸催化劑之實例包括(但不限於)硫酸、鹽酸、磷酸、氫碘酸及異質催化劑，諸如沸石、雜多酸、大孔樹脂及離子交換樹脂。較佳之酯化酸催化劑係選自由硫酸、磷酸、鹽酸及氫碘酸組成之群。尤佳無機酸催化劑為硫酸。

所用催化劑之量可為反應混合物之約0.01重量%至約10重量%，較佳為反應混合物之0.1重量%至約5重量%，且更佳為約0.2重量%至約2重量%。

可使用羧酸或其衍生物與二醇羥基之任何比率。酸與羥基之較佳比率為約3:1至約1:2，其中比率可經調節以改變產物中單酯與二酯之比率。一般而言，為有利於二酯產生，使用略大於1:1之比率。為有利於單酯產生，使用酸與羥基之0.5:1或0.5:1以下之比率。

酯化之較佳方法包含使用無機酸催化劑使1,3-丙二醇反應物縮聚為聚三亞甲基醚二醇，隨後在不分離及純化PO3G的情況下添加羧酸及進行酯化。在該方法中，將1,3-丙二醇反應物醚化或縮聚形成聚三亞甲基醚二醇係使用如US6977291及US6720459中所揭示之酸催化劑進行。醚化

反應亦可使用如JP2004-182974A中所述之含有酸與鹼之縮聚催化劑進行。持續縮聚或醚化反應直至達至所要分子量，且隨後將計算量之單羧酸添加至反應混合物中。繼續反應，同時將水副產物移除。在此階段時，酯化與醚化反應同時進行。因此，在此較佳酯化方法中，用於使二醇縮聚之酸催化劑亦用於酯化。若有必要時，在酯化階段可添加其他酯化催化劑。

在此程序中，所得產物之黏度(分子量)係藉由添加羧酸之時間來控制。

在一替代性程序中，酯化反應可針對經純化PO3G藉由添加酯化催化劑及羧酸，繼而加熱且移除水而進行。在此程序中，所得產物之黏度主要為所用PO3G之分子量的函數。

無論酯化程序繼之以何程序，在酯化步驟之後，均將任何副產物移除，且隨後移除縮聚及/或酯化反應剩餘之催化劑殘餘物以獲得穩定(尤其在高溫下)之酯產物。此可藉由在約80℃至約100℃下將粗酯產物經由以水處理而水解足以在不顯著影響羧酸酯之情況下水解來源於催化劑之任何殘餘酸酯的時間來實現。所需時間可自約1小時至約8小時變化。若在壓力下進行水解，則可能為較高溫度及相應較短之時間。在此點上，視反應條件而定，產物可含有二酯、單酯或二酯與單酯之組合，及少量酸催化劑、未反應之羧酸及二醇。將經水解之聚合物藉由已知習知技術(諸如水洗、鹼中和、過濾及/或蒸餾)進一步純化以移除水、

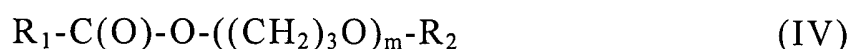
酸催化劑及未反應之羧酸。未反應之二醇及酸催化劑可(例如)藉由以去離子水洗滌來移除。亦可(例如)藉由以去離子水或鹼水溶液洗滌或藉由真空汽提移除未反應之羧酸。

水解通常繼之以一或多個水洗步驟以移除酸催化劑，及乾燥(較佳在真空下)以獲得酯產物。水洗亦用來移除未反應之二醇。所存在之任何未反應之單羧酸亦可在水洗中移除，但亦可藉由以鹼水溶液洗滌或藉由真空汽提來移除。

若需要時，產物可藉由在減壓下分餾而進一步分餾以分離低分子量酯。

可使用質子NMR及波長X-射線螢光光譜法來鑑別及定量聚合物中所存在之任何殘餘催化劑(諸如硫)。質子NMR可(例如)鑑別聚合物鏈中所存在之硫酸酯基，且波長X-射線螢光法可測定聚合物中所存在之總硫(無機及有機硫)。本發明之由上述製程製得之酯大體上不含硫且因此適用於高溫應用。

較佳地，純化之後的PO₃G酯基本上無酸性催化劑端基，但可含有極低含量之在約0.003至約0.03 meq/g範圍內的不飽和端基，主要為烯丙基端基。可認為該PO₃G酯包含具有以下式(IV)及(V)之化合物(或基本上由該等化合物組成)：



其中 R_2 為H或 $R_3C(O)$ ； R_1 及 R_3 中之每一者單獨地為含有6至40個碳原子之經取代或未經取代之芳族、飽和脂族、不飽和脂族或環脂族有機基團； m 在一定範圍內以使 M_n 在約200至約10000範圍內；且其中式(III)化合物以一定量存在以使烯丙基端基(較佳所有不飽和端或端基)以約0.003至約0.03 meq/g之範圍內的量存在。

較佳地，PO3G酯具有小於PO3G黏度之黏度。在40℃下，PO3G酯之較佳黏度在約20 cS至約150 cS之範圍內，且更佳為約100 cS或100 cS以下。

基於關於PO3G本身之上述較佳項，可確定PO3G酯之其他較佳特性。舉例而言，較佳分子量及多分散性係基於該酯之PO3G組份之較佳分子量及多分散性。

添加劑

本發明之合成潤滑油組合物包含基料與一或多種添加劑之混合物，其中各添加劑係為了改良基料在其所欲應用(例如作為液壓液、齒輪油、制動液、壓縮機潤滑劑、紡織品及壓延機潤滑劑、金屬加工液、冷凍潤滑劑、二衝程引擎潤滑劑及/或曲軸箱潤滑劑)中之效能及特性之目的而採用。

添加劑通常可基於添加劑之類型及添加劑效應之所要水準以通常可由熟習相關技術者確定之量添加。

較佳地，添加劑可混溶於PO3G及PO3G酯之任一者或兩者中。

較佳地，潤滑油添加劑包含以下各物中之至少一者：無

灰分散劑、金屬清潔劑、黏度改質劑、抗磨劑、抗氧化劑、摩擦改質劑、傾點下降劑、消泡劑、腐蝕抑制劑、脫乳劑、防銹劑及其混合物。

當潤滑油組合物用作冷凍潤滑劑時，潤滑油添加劑較佳包含以下各物中之至少一者：極壓及抗磨添加劑、氧化及熱穩定性改進劑、腐蝕抑制劑、黏度指數改進劑、傾點下降劑、絮凝點下降劑、清潔劑、消泡劑、黏度調節劑及其混合物。

單獨使用或與一或多種其餘指定添加劑組合使用任何一或多種指定添加劑意欲屬於本發明之範疇內。單獨使用或與一或多種其他指定添加劑組合(例如與一或多種腐蝕抑制劑組合)使用一種以上任何指定添加劑(例如一或多種摩擦改質劑)亦屬於本發明之範疇內。

可將個別添加劑以任何便利方式併入基料中。因此，該等組份中之各者可直接藉由將其以所要濃度水準分散或溶解於基料中而添加至基料中。該摻合可在環境溫度下或在高溫下進行。

或者，該等添加劑中之全部或一些可摻合於濃縮物或添加劑複合包(additive package)中，隨後摻合於基料中以製備成品潤滑劑。濃縮物通常將經調配而含有適當量之添加劑以在濃縮物與預定量之基本潤滑劑組合時在調配物中提供所要濃度。

各種添加劑之非限制性、說明性實例如下。

無灰分散劑包含具有能夠與欲分散粒子結合之官能基的

聚合烴主鏈。通常，分散劑包含與聚合物主鏈通常經由橋基連接之胺、醇、醯胺及/或酯極性部分。無灰分散劑可(例如)選自長鏈烴取代單羧酸及二羧酸及/或其酸酐之鹽、酯、胺基酯、醯胺、醯亞胺及噁唑啉、長鏈烴之硫代羧酸酯衍生物、多元胺直接與之連接之長鏈脂族烴，及藉由長鏈取代酚與甲醛及聚伸烷基多元胺縮合形成之曼尼希縮合(Mannich condensation)產物。

黏度改質劑(VM)發揮賦予潤滑油高溫及低溫可操作性之作用。所用之VM可具有彼單一功能或可具有多功能。

亦已知亦充當分散劑之多功能黏度改質劑。說明性黏度改質劑為聚異丁烯、乙烯與丙烯與高碳 α -烯烴之共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不飽和二羧酸與乙烯基化合物之共聚物、苯乙烯與丙烯酸酯之互聚物，及苯乙烯/異戊二烯、苯乙烯/丁二烯及異戊二烯/丁二烯之部分氫化共聚物，以及丁二烯及異戊二烯及異戊二烯/二乙烯基苯之部分氫化均聚物。

含金屬或灰分形成清潔劑既充當清潔劑減少或移除沈積物，亦充當酸中和劑或防銹劑，由此減少磨損及腐蝕且延長引擎壽命。清潔劑通常包含極性頭部與長疏水性尾部，其中極性頭部包含酸有機化合物之金屬鹽。該等鹽可含有大體上化學計量之量的金屬，其中通常將其描述為正鹽或中性鹽，且如可藉由ASTM D-2896所量測通常將具有0至約80之總鹼值(TBN)。有可能藉由使過量金屬化合物(諸如氧化物或氫氧化物)與酸性氣體(諸如二氧化碳)反應而包括

大量金屬鹼。所得高鹼性清潔劑包含經中和清潔劑作為金屬基(例如碳酸鹽)膠束之外層。該等高鹼性清潔劑可具有約150或150以上且通常約250至約450或450以上之TBN。

說明性清潔劑包括中性及高鹼性磺酸鹽、苯酚鹽、硫化苯酚鹽、硫代膦酸鹽、水楊酸鹽及環烷酸鹽及其他油溶性金屬(尤其鹼金屬或鹼土金屬，例如鈉、鉀、鋰、鈣及鎂)羧酸鹽。最普遍使用之金屬為鈣及鎂，其可存在於潤滑劑中所用之清潔劑中；以及鈣及/或鎂與鈉之混合物。尤其便利之金屬清潔劑為TBN為約20至約450之中性及高鹼性磺酸鈣，以及TBN為約50至約450之中性及高鹼性苯酚鈣及硫化苯酚鹽。

通常將二烴基二硫代磷酸金屬鹽用作抗磨劑及抗氧劑。金屬可為鹼金屬或鹼土金屬，或鋁、鉛、錫、鉬、錳、鎳或銅。鋅鹽最普遍係以潤滑油組合物之總重量計以約0.1重量%至約10重量%、較佳約0.2重量%至約2重量%之量用於潤滑油中。其可根據已知技術，藉由通常經由使一或多種醇或酚與 P_2S_5 反應首先形成二烴基二硫代磷酸(DDPA)且隨後以鋅化合物中和所形成之DDPA而製備。舉例而言，二硫代磷酸可藉由使第一醇與第二醇之混合物反應來製備。或者，可製備多個二硫代磷酸，其中一者上之烴基在性質上完全為第二級且其他者上之烴基在性質上完全為第一級。為製備鋅鹽，可使用任何鹼性或中性鋅化合物，但最通常採用氧化物、氫氧化物及碳酸鹽。商業添加劑由於在中和反應中使用過量鹼性鋅化合物而通常含有過量鋅。

然而，在一實施例中，潤滑油組合物較佳大體上不含鋅。

氧化抑制劑或抗氧化劑降低基料在使用中變壞之趨勢，該變壞可由氧化產物(諸如金屬表面上之淤渣及清漆樣沈積物)及由黏度增長所證明。該等氧化抑制劑包括受阻酚、較佳具有C₅至C₁₂烷基側鏈之烷基酚硫酯之鹼土金屬鹽、壬基酚硫化鈣、無灰油溶性苯酚鹽及硫化苯酚鹽、磷硫化或硫化烴、磷酯、金屬硫代胺基甲酸鹽、如US4867890中所述之油溶性銅化合物，及含鉬化合物。

可包括摩擦改質劑以改良燃料經濟性。吾人熟知油溶性烷氧基化單胺及二胺改良邊界層潤滑性。該等胺可以原樣使用或以與硼化合物(諸如氧化硼、鹵化硼、偏硼酸鹽、硼酸或硼酸單烷基酯、硼酸二烷基酯或硼酸三烷基酯)之加合物或反應產物形式使用。

已知其他摩擦改質劑。在該等者中有藉由使羧酸及酸酐與烷醇反應形成之酯。其他習知摩擦改質劑通常由與親油烴鏈共價結合之極性端基(例如羧基或羥基)組成。US4702850中描述羧酸及酸酐與烷醇之酯。另一習知摩擦改質劑之實例為有機金屬鉬。

說明性防銹劑係選自以下各物之群：非離子聚氧基伸烷基多元醇及其酯、聚氧基伸烷基酚及陰離子烷基磺酸。

亦可使用含銅及鉛之腐蝕抑制劑。通常，該等化合物為含有5至50個碳原子之噻二唑多硫化物、其衍生物及其聚合物。其他添加劑為噻二唑之硫代亞磺醯胺及多硫基亞磺

鹽胺，諸如UK1560830中所述之彼等者。苯并三唑衍生物亦屬於此類添加劑。

脫乳化組份之一說明性實例如EP-A-0330522中所述。其係藉由使氧化烯與藉由使雙環氧化物與多元醇反應所獲得之加合物反應而獲得。

傾點下降劑(或者稱為潤滑油改進劑)降低流體可流動或可被傾倒時之最低溫度。該等添加劑為吾人所熟知。改良流體之低溫流動性之典型彼等添加劑為C₈及C₁₈二烷基反丁烯二酸酯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯及其類似物。

泡沫控制可由包括聚矽氧烷型消泡劑(例如矽油或聚二甲基矽氧烷)之多種化合物提供。

一些上述添加劑可提供多種效應；因此，例如，單一添加劑可充當分散劑-氧化抑制劑。該方法為吾人所熟知且無需進一步詳細描述。

特定用於壓縮冷凍系統之添加劑之說明性、非限制性實例如下。

說明性極壓及抗磨添加劑包括磷酸鹽、磷酸酯(磷酸二甲苯酯)、亞磷酸鹽、硫代磷酸鹽(二有機二硫代磷酸鋅)氯化蠟、硫化脂肪及烯烴、有機鉛化合物、脂肪酸、鉬錯合物、鹵素取代之有機矽化合物、硼酸鹽、有機酯、鹵素取代之磷化合物、硫化Diels Alder加合物、有機硫化物、含有氯及硫之化合物、有機酸之金屬鹽。

說明性氧化及熱穩定性改進劑包括空間位阻酚(BHT)、

芳族胺、二硫代磷酸鹽、亞磷酸鹽、硫化物及二硫代酸之金屬鹽。

說明性腐蝕抑制劑包括有機酸、有機胺、有機磷酸鹽、有機醇、金屬磺酸鹽及有機亞磷酸鹽。

黏度指數為黏度隨溫度變化之量度，且高數值表明黏度隨溫度之變化最小。鑒於本發明之潤滑油組合物之高黏度指數，有可能調配無黏度指數改進劑之潤滑油組合物。然而，可能存在希望進一步改良黏度指數之應用。說明性黏度指數改進劑包括聚異丁烯、聚甲基丙烯酸酯及聚烷基苯乙烯。

說明性傾點及/或絮凝點下降劑包括聚甲基丙烯酸酯乙烯-乙酸乙烯共聚物、琥珀醯胺酸-烯烴共聚物、乙烯- α -烯烴共聚物及蠟與萘或酚之弗瑞德-克來福特縮合(Friedel-Crafts condensation)產物。

說明性清潔劑包括磺酸鹽、經長鏈烷基取代之芳族磺酸、膦酸鹽、硫代膦酸鹽、酚鹽、烷基酚之金屬鹽、烷基硫化物、烷基酚-醛縮合產物、經取代之水楊酸鹽之金屬鹽、來自不飽和酸酐及胺之反應產物的N-取代寡聚物或聚合物，及併有聚酯鍵之共聚物(諸如乙酸乙烯酯-順丁烯二酸酐共聚物)。

說明性消泡劑為矽氧烷聚合物。

說明性黏度調節劑包括聚異丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、環烷油、烷基苯油、石蠟油、聚酯、聚氯乙烯及聚磷酸鹽。

在本發明中，添加劑應至少可部分(大於約50重量%)混溶於基料中。一般而言，此意謂所用添加劑至少在某種程度上，且較佳在大體程度上具有油溶性。

因此潤滑油組合物應較佳為大體上均勻之混合物，其中組份大體上無沈降或相分離。

潤滑油組合物以潤滑油組合物之總重量計較佳包含小於50重量%-之量的添加劑。在各種實施例中，以潤滑油組合物之總重量計，潤滑油可包含約25重量%或25重量%以下，或約10重量%或10重量%以下，或約5重量%或5重量%以下之量的添加劑。

實例

除非另有說明，否則所有份數、百分比等係以重量計。

藉由使用NMR光譜法分析端基或藉由羥基滴定來測定聚醚二醇及聚醚二醇酯之數量平均分子量(Mn)。

分別使用ASTM方法D445-83及ASTM方法D792-91來測定聚合物之動力學黏度及密度。

所用其他ASTM方法如下文表格中所列。

將本發明之物質在有及無潤滑油添加劑複合包的情況下進行測試。測試期間所用之複合劑包含表1中所列之組份。

表 1

添加劑	描述	功能	購自
IRGALUBE® TPPT	硫代磷酸三苯酯， 通常含有9%磷 及9.4%硫	抗磨劑/極壓劑	Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY

VANLUBE® 7723	亞甲基雙(二丁基二 硫代胺基甲酸酯)	無灰抗氧化劑 及極壓劑	RT Vanderbilt Company Inc Norwalk, CT
VANLUBE® 887E	甲苯三唑	抗氧化劑	RT Vanderbilt Company Inc Norwalk, CT
PANA	苯基 α -萘胺	抗氧化劑	Akrochem, Akron, OH
Vanlube® RD	聚合1,2-二氫-2,2,4- 三甲基喹啉	抗氧化劑	R.T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT
IRGANOX® 1135	受阻酚	抗氧化劑	Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY
Irgalube® 349	胺磷酸鹽混合物	EP/AW及腐蝕 抑制劑	Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY
VANLUBE® 8912e	磺酸鈣	防銹劑	RT Vanderbilt Company Inc Norwalk, CT
Cuvan® 826	2,5-二巰基-1,3,4-噻 二唑衍生物	腐蝕抑制劑及 金屬鈍化劑	R.T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT

PO3G均聚物-PO3G1之製備

向配備有氮氣入口及蒸餾頭之22 L 4頸圓底燒瓶饋以11877 g 1,3-丙二醇。將液體以10 L/min之速率以氮氣噴射，且進行機械攪拌(使用由燒瓶下之磁性攪拌器驅動之攪拌磁體)約15 min。15 min之後，經由孔口其中之一者自分液漏斗經至少5分鐘逐滴緩慢添加108 g 硫酸。在此完成時，將15 g 1,3-丙二醇(PDO)添加至分液漏斗中且進行渦旋以移除任何殘餘硫酸。將其添加至燒瓶中。將混合物如上攪拌及噴射且加熱至160°C。將反應中之水藉由蒸餾移除且在聚合反應期間連續收集。反應持續25小時，此後使其冷卻(同時保持攪拌及噴射)至45°C。

如下使粗物質水解。將粗聚合物以及等體積蒸餾水添加

至 22 L 5 頸圓底燒瓶(配備有冷凝器及機械混合器)中。將此混合物機械攪拌，以約 150 mL/min 之速率以氮氣噴射且加熱至 100°C。使其回流 4 小時，此後關閉加熱，且使混合物冷卻至 45°C。停止攪拌且將噴射減小至最小。在冷卻期間進行相分離。將水相水移除且丟棄。將等於初始量之體積的蒸餾水添加至燒瓶中所剩餘之濕聚合物中。再次進行混合、噴射及加熱至 100°C 歷時 1 小時，此後關閉加熱且如前所述使物質冷卻。將水相移除且丟棄。

將殘餘硫酸藉由滴定測定且以過量氫氧化鈣中和。將聚合物在減壓下在 90°C 下乾燥 3 小時，且隨後經以 CELPURE C-65 助濾劑預塗之 Whatman 濾紙過濾。所得 PO3G 具有 940 之數量平均分子量。

聚(三亞甲基-伸乙基醚)二醇共聚物-PO3G2 之製備

除改變 1,3-丙二醇(8811.2 g)、1,2-乙二醇(3080.8 g)及硫酸(108 g)之量之外，重複上述程序，以獲得數量平均分子量(Mn)為 890 之聚(三亞甲基-伸乙基醚)二醇共聚物。

2-乙基己酸酯 PO3G 酯之製備

將 1,3-丙二醇(2.4 kg, 31.5 莫耳)饋入配備有攪拌器、冷凝器及氮氣入口之 5 L 燒瓶中。將燒瓶中之液體在室溫下以乾燥氮氣沖洗 30 分鐘且隨後加熱至 170°C，同時以 120 rpm 攪拌。當溫度達至 170°C 時，添加 12.6 g(0.5 重量%)濃硫酸。使反應在 170°C 下進行 3 小時，且隨後使溫度上升至 180°C 且在 180°C 下保持 135 分鐘。收集總共 435 mL 餾出物。使反應混合物冷卻，且隨後添加 2.24 kg(14.6 莫耳)2-

乙基己酸(99%)。隨後使反應溫度在氮氣流下，在以180 rpm連續攪動的情況下上升至160℃，且在彼溫度下保持6小時。在此期間，再收集305 mL餾出物水。停止加熱及攪動且使反應混合物沈降。將產物自約5 g之下層不混溶副產物相傾析出。副產物相之NMR分析證實不存在羧酸酯。

將2.0 kg聚三亞甲基醚二醇酯產物與0.5 kg水混合且隨後將所得混合物在95℃下加熱6小時。將水相自聚合物相分離，且隨後將聚合物相以2.0 kg水洗滌兩次。將所得產物在120℃、200毫托下加熱以移除揮發物(255 g)。所得PO3G酯產物具有以下特性：

數量平均分子量(Mn)=500

40℃及100℃下之黏度分別=24及5.5 cSt

黏度指數(VI)=180。

使用質子NMR分析所得PO3G酯。未發現與硫酸酯及未反應之2-乙基己酸相關之峰。當使用WDXRF光譜法分析時在聚合物中未偵測到硫。

實例1

將如上製備之PO3G1(以基本流體原料之重量計25重量%)及PO3G酯(以基本流體原料之重量計75重量%)混合且如下製備潤滑油組合物(以下重量%以總組合物之重量計)：

基流體摻合物	97.3%
IRGALUBE® TPPT	0.40%
VANLUBE® 7723	0.30%
VANLUBE® 887E	0.20%

PANA	0.40%
VANLUBE® RD	0.80%
IRGALUBE® 349	0.40%
CUVAN® 826	0.10%

表2列出摻合物流體之潤滑油特性。

表 2

特性	ASTM方法	實例2
黏度，在40℃下，cSt	D445	38.5
黏度指數		182
傾點，℃	D97	0
閃點，℃	D-92	240
蒸發率	D-972	0.42%
起泡階段(Foaming sequence)1,2,3	D-892	無
銅腐蝕	D-130	1b
四球磨痕，mm	D-4172	0.69
負載磨損指數	D-2783	24.5
最大無卡咬負載，(磨痕，mm)	D-2783	40 kg (.31)
最大卡咬負載(磨痕，mm)		160 kg (2.59)
焊接負載，kg		200
法列克斯軸銷及V型塊(Falex Pin及V block) 最大負載，lb	D3233	3400

實例 2

將如上製備之PO3G1(以基本流體原料之重量計75重量%)及PO3G酯(以基本流體原料之重量計25重量%)混合且藉由添加以下添加劑來製備潤滑油組合物(以下重量%以總組合物之重量計)：

基流體摻合物	97.6%
TPPT	0.50%
PANA	0.50%
VANLUBE® RD	1.00%

IRGALUBE® 349	0.30%
CUVAN® 826	0.10%。

實例 3

將如上製備之 PO3G2(以基本流體原料之重量計 75 重量%)及 PO3G 酯(以基本流體原料之重量計 25 重量%)混合且藉由添加以下添加劑來製備潤滑油組合物(重量%以總組合物之重量計)。

基流體摻合物	97.60%
IRGALUBE® TPPT	0.50%
PANA	0.50%
VANLUBE® RD	1.00%
IRGALUBE® 349	0.30%
CUVAN® 826	0.10%

表 3 列出摻合物流體之潤滑油特性。

實例 4

將如上製備之 PO3G2(以基本流體原料之重量計 25 重量%)及 PO3G 酯(以基本流體原料之重量計 75 重量%)混合且藉由添加以下添加劑來製備潤滑油組合物(重量%以總組合物之重量計)。

基流體摻合物	97.60%
IRGALUBE® TPPT	0.50%
PANA	0.50%
VANLUBE® RD	1.00%
IRGALUBE® 349	0.30%

CUVAN® 826

0.10%

表3列出摻合物流體之潤滑油特性。

表 3

特性	測試方法	實例3	實例4
四球磨損，mm	ASTM D-4172	0.40	0.63
負載磨損指數		33.6	27.2
最大無卡咬負載(磨痕)	ASTM	63 kg (0.36 mm)	50 kg (0.33 mm)
最大卡咬負載(磨痕)	D-2783	160 kg (2.69 mm)	160 kg (2.68 mm)
焊接負載		200kg	200 kg
法列克斯軸銷及V型塊測試最大負載，lb	ASTM D-3233	4500	4500

實例 5

藉由向聚(三亞甲基-伸乙基醚)二醇(Mn=1100，PO3G3)添加以下添加劑複合包而形成初始組合物來製備潤滑油組合物。

PO3G3	97.85%
消泡劑 DC 200 cSt	0.0025%
VANLUBE® 7723	0.3%
VANLUBE® 887E	0.4%
IRGANOX® 1135	0.2%
IRGALUBE® TPPT	0.5%
IRGALUBE® 349	0.4%
VANLUBE® RD	0.25%
CUVAN® 826	0.1%

將該潤滑油組合物(以總重量計90重量%)與如上所述製備之2-乙基己酸酯PO3G酯(以總重量計10重量%)摻合。

表4列出合適作為(例如)旋轉機械潤滑劑(齒輪、軸承)及液壓液之成品的潤滑油特性。

表 4

特性	ASTM方法	
黏度，在40℃下，cSt		236
黏度指數		206
傾點，℃	D97	-45
閃點，℃	D-92	288
四球磨痕，mm	D-4172	0.37
摩擦係數	D-4172	0.033
負載磨損指數	D-2783	61.5
最大無卡咬負載，(磨痕，mm)	D-2783	160 kg (52)
焊接負載，kg		200
法列克斯軸銷及V型塊最大負載，lb	D3233	3000
氧化測試數據	D4636	
黏度變化，%	24 hr，在190℃下	1.49
酸值變化(mg/KOH/g)		0.07
% 蒸發損失		0.65
沉降重量，mg		4.4
銅腐蝕	D-4646	Dull-ib

五、中文發明摘要：

本發明係關於潤滑油組合物，其包含：(i)包含(a)PO3G流體(在環境溫度下為流體之聚三亞甲基醚二醇)與(b)PO3G酯流體(在環境溫度下為流體之聚三亞甲基醚二醇之酯)之基本流體原料，及(ii)一或多種燃料油添加劑。

六、英文發明摘要：

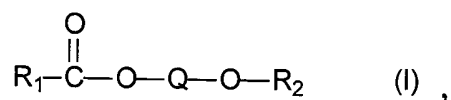
This invention relates to lubrication oil compositions comprising (i) a base fluid stock comprising (a) a PO3G fluid (a polytrimethylene ether glycol that is a fluid at ambient temperature) and (b) a PO3G ester fluid (an ester of a polytrimethylene ether glycol that is a fluid at ambient temperature), and (ii) one or more fuel oil additives.

十、申請專利範圍：

1. 一種潤滑油組合物，其包含：(i)包含(a)在環境溫度下為流體之聚三亞甲基醚二醇與(b)在環境溫度下為流體之聚三亞甲基醚二醇之酸酯的混合物之基本流體原料，及(ii)一或多種潤滑油添加劑。
2. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該基本流體原料以該潤滑油組合物之總重量計為約50重量%或50重量%以上。
3. 如請求項2之潤滑油組合物，其中該基本流體原料以該潤滑油組合物之總重量計為約75重量%或75重量%以上。
4. 如請求項3之潤滑油組合物，其中該基本流體原料以該潤滑油組合物之總重量計為約95重量%或95重量%以上。
5. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該基本流體原料基本上由該聚三亞甲基醚二醇與該聚三亞甲基醚二醇之該酸酯的混合物組成。
6. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該基本流體原料中該聚三亞甲基醚二醇/該聚三亞甲基醚二醇之該酸酯之重量比為1:1或1:1以上。
7. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該基本流體原料中該聚三亞甲基醚二醇之該酸酯/該聚三亞甲基醚二醇之重量比為1:1或1:1以上。
8. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇

之該酸酯以該酸酯之重量計包含約50重量%至100重量%二酯，及0至約50重量%單酯。

9. 如請求項1之潤滑油組合物，其另外包含包括選自由以下各物組成之群之至少一者的潤滑油添加劑：無灰分散劑、金屬清潔劑、黏度改質劑、抗磨劑、抗氧化劑、摩擦改質劑、傾點下降劑、消泡劑、腐蝕抑制劑、脫乳劑及防銹劑。
10. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該潤滑油添加劑至少50%可混溶於該基本流體原料中。
11. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該潤滑油組合物為大體上均勻之混合物，其中該等組份大體上無沈降或相分離。
12. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇之該酸酯為單羧酸及/或等效物之酸酯。
13. 如請求項12之潤滑油組合物，其中該單羧酸具有式R-COOH，其中R為含有6至40個碳原子之經取代或未經取代之芳族、脂族或環脂族有機部分。
14. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基二醇之該酸酯包含一或多種式(I)化合物：



其中Q表示聚三亞甲基醚二醇在去除羥基之後的殘基，
R₂為H或R₃CO，且R₁及R₃中之每一者單獨地為含有6至40個碳原子之經取代或未經取代之芳族、飽和脂族、不

飽和脂族或環脂族有機基團。

15. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該酸酯具有基於數量平均分子量為至少約250至小於約10000之聚三亞甲基醚二醇之數量平均分子量。
16. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇具有至少約250至小於約10000之數量平均分子量。
17. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇中之99%至100%之重複單元為三亞甲基醚單元。
18. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇包含三亞甲基醚單元及較少量之其他聚氧基伸烷基醚重複單元。
19. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該酸酯係由生物學上所產生之1,3-丙二醇製備。
20. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇係由生物學上所產生之1,3-丙二醇製備。
21. 如請求項1之潤滑油組合物，其中該聚三亞甲基醚二醇之該酸酯具有小於該聚三亞甲基醚二醇之黏度的黏度。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

