



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101883838 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 19

(21) 申请号 200880118500. 8

C10G 50/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 26

C10N 30/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 20/04 (2006. 01)

61/004, 741 2007. 11. 29 US

C10N 20/02 (2006. 01)

61/008, 378 2007. 12. 20 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 4172855 A, 1979. 10. 30,

2010. 05. 31

US 6824671 B2, 2004. 11. 30,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 5498815 A, 1996. 03. 12,

PCT/US2008/013157 2008. 11. 26

US 4172855 A, 1979. 10. 30,

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 余俊彦

W02009/073135 EN 2009. 06. 11

(73) 专利权人 伊内奥斯美国公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 瓦希德·巴盖里

莱昂内尔·D·摩尔

彼得·M·迪加茨安托

米歇尔·桑切兹里瓦斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

C10M 107/10 (2006. 01)

C10M 143/08 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

低粘度低聚物油产品、方法及组合物

(57) 摘要

本发明涉及低粘度润滑油的生产方法、产品和组合物, 其特征在于低 Noack 挥发性, 低倾点, 有用的低温测粘性质 (viscometrics) 和高粘度指数, 更具体来说涉及在 100℃ 的动力学粘度为大约 4cSt 的 PAO 组合物。



1. 一种用于选择性生产合成流体的方法,所述合成流体在 100℃ 具有 4cSt 的粘度, Noack 挥发性重量损失小于 15%, 粘度指数大于 120, 倾点低于 -50℃, 并且在 -40℃ 的粘度低于 3000cSt, 所述方法包括:

(a) 将不包括 1-癸烯的第一 α -烯烃在第一催化剂存在下进行反应, 形成 1, 1-亚乙烯基烯烃;

(b) 将所述 1, 1-亚乙烯基烯烃与不包括 1-癸烯的第二 α -烯烃在 BF_3 催化剂和含有至少一种非质子化合物与至少一种质子化合物的混合物的助催化剂系统存在下进行反应;

(c) 移除残留的未反应单体以及移除未反应的挥发性液体;

(d) 将底部产物氢化, 以产生合成流体;

(e) 其中所述合成流体在 100℃ 具有 4cSt 的粘度;

(f) 其中所述合成流体包含没有更重质联产物的生产;

(g) 回收所述合成流体。

2. 权利要求 1 的方法, 其中用于形成 1, 1-亚乙烯基烯烃的第一 α -烯烃选自不包括 1-癸烯的直链 C_{4-20} 1-烯烃及其组合。

3. 权利要求 2 的方法, 其中所述 1, 1-亚乙烯基烯烃的 1, 1-亚乙烯基含量超过 70%。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一催化剂包括烷基铝催化剂, 金属茂催化剂, 大配体后过渡金属催化剂及其组合。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一催化剂包括三烷基铝催化剂。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一催化剂包含选自周期表 IVB 族金属的金属茂催化剂。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述第二 α -烯烃选自不包括 1-癸烯的直链 C_{4-20} 1-烯烃及其组合。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述质子助催化剂选自 C_1 - C_{20} 醇类。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述醇类是 1-丙醇或 1-丁醇。

10. 权利要求 1 的方法, 其中所述非质子助催化剂选自醛、酐、酮、有机酯、醚及其组合。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述非质子助催化剂包括选自乙酸 C_1 - C_{10} 烷基酯及其组合的有机酯。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述非质子助催化剂包括乙酸烷基酯。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述乙酸烷基酯包括乙酸正丁酯。

14. 权利要求 1 的方法, 其中移除残留的未反应单体包括蒸馏。

15. 权利要求 1 的方法, 其中所述 1, 1-亚乙烯基烯烃的纯度为至少 80%, 并包含将 1-辛烯二聚成 C_{16} 1, 1-亚乙烯基。

16. 权利要求 1 的方法, 其中所述 1, 1-亚乙烯基烯烃的纯度为至少 80%, 并包含将 1-辛烯二聚成 C_{16} 1, 1-亚乙烯基; 其中所述 1, 1-亚乙烯基烯烃包含将 C_{16} 1, 1-亚乙烯基与 1-十四烯 (C_{14}) 反应。

17. 权利要求 1 的方法, 其中所述 1, 1-亚乙烯基烯烃的纯度为至少 80%, 并包含将 1-辛烯二聚成 C_{16} 1, 1-亚乙烯基; 其中所述 1, 1-亚乙烯基烯烃包含将 C_{16} 1, 1-亚乙烯基与 1-十四烯 (C_{14}) 反应; 其中所述 1-十四烯 (C_{14}) 的直链末端纯度为至少 70%。

18. 权利要求 1 的方法, 其中所述合成流体的 C_{16} 1, 1-亚乙烯基与 1-十四烯的摩尔比

率在 1 到 2 之间。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述合成流体的 C16 1,1-亚乙烯基与 1-十四烯的摩尔比率为 1.5。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述合成流体与选自矿物油、分散剂、抗氧化剂、抗磨剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、去垢剂、密封-膨胀剂、粘度改进剂及其组合的流体混合以产生润滑剂。

21. 权利要求 1 的方法,其中所述合成流体包含小于 5 重量%的 C42-C48 组分。

低粘度低聚物油产品、方法及组合物

技术领域

[0001] α -烯烃的低聚物(也被称为直链 α -烯烃或乙烯基烯烃),以及它们在配制合成和半合成润滑油中的应用,在本技术领域是已知的。

[0002] 传统上,已被证明可用作合成基础流体的 α -烯烃低聚物,主要从含有大约8-14个碳原子的直链末端烯烃,例如1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯及其混合物制备。使用最广泛的 α -烯烃之一是1-癸烯,它可以单独与其他 α -烯烃混合使用。当使用直链 α -烯烃时,低聚物产物包含混合物,其中包含了不同量的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物和更长的低聚物。低聚物产品典型情况下被氢化以提高热稳定性和氧化稳定性,并且必须被进一步分馏才能最有用。经氢化和分馏的低聚物产品以其优异性能、长使用寿命、低挥发性、低倾点和高粘度指数而为人所知。这使得它们对于许多润滑油应用来说成为首选的基础油。

背景技术

[0003] 有大量的常规方法可用于生产聚 α -烯烃(PAO)组合物。但是,这些方法受到低效率的困扰,因此对于制造聚 α -烯烃的更有效的方法仍然存在着需求。此外,对于具有改进的性质的聚 α -烯烃(PAOs)也仍然存在着需求。

[0004] 在常规的聚 α -烯烃生产工艺中,产物的动力学粘度可以通过移除或添加更高级或更低级的低聚物来调整,以提供具有适合于特定应用的所需粘度的组合物。在100°C的粘度在2到100cSt、2到10cSt范围内以及4cSt,是有用的。

[0005] 在100°C具有4cSt的动力学粘度的合成润滑油基础油料,存在着特别大的市场,特别是如果该性质与低Noack挥发性、低倾点、有用的低温粘度和高粘度指数组合时。在癸烯低聚中制造的4cSt PAO提供了有用的性质平衡。不幸的是,4cSt材料(主要是癸烯三聚物或C30)必须从复杂的低聚物混合物中被蒸馏,通常伴有更重质的联产物。

[0006] 由于癸烯的供应有限,从癸烯之外的原材料生产与基于癸烯的油相比具有相似或更好的性质的4cSt组合物是理想的。选择性地、没有任何联产物地生产上述4cSt组合物,也是理想的。

[0007] 本发明涉及低粘度聚 α -烯烃(PAO)组合物,其特征为低Noack挥发性,低倾点,本发明的低温测粘性质,高粘度指数,以及低的淤渣生成倾向,更具体来说涉及在100°C的动力学粘度为大约4cSt的PAO组合物。本发明还涉及用于选择性生产上述组合物而不形成任何更重质的联产物的改进的方法。此外,本发明还涉及用于选择性生产上述组合物而不形成任何更重质的联产物的改进的生产工艺,组合物包含非常高的(共)二聚物含量以及最少量的三聚物和更重质的低聚物,使用了BF₃催化剂以及至少含有酯的助催化剂系统,在一个实施方案中,在包含至少一种 α -烯烃与至少一种1,1-亚乙烯基烯烃(在第2个位置上带有烷基取代的支链 α -烯烃)的反应中,助催化剂由醇和酯的系统构成。

附图说明

[0008] 图 1 图示说明了本发明的润滑油的工艺流程。

[0009] 图 2 图示说明了倾点随本发明的组合物的变化。

[0010] 图 3 图示说明了本发明的 Brookfield 粘度。

[0011] 图 4 图示说明了本发明的叔碳的 NMR GASPE C13。

[0012] 现有技术描述

[0013] α -烯烃低聚物 (PAO) 及其作为合成润滑油的应用是广为人知的。下面的专利例举了许多被描述用于制造 PAO 低聚物的方法中的几种。参见例如美国专利号 :3,682,823 ; 3,763,244 ;3,769,363 ;3,780,123 ;3,798,284 ;3,884,988 ;3,097,924 ;3,997,621 ; 4,045,507 和 4,045,508。

[0014] 在许多应用中,低聚物优选具有低粘度,例如在 100°C 低于大约 5cSt 和低于大约 4cSt。这些低粘度流体在节能应用中特别有用,例如作为发动机润滑油以使摩擦最小化,从而改进燃料经济性。单独或作为与矿物油的混合物使用,它们可以提供例如粘度质量与 SAE OW 30 或 SAE 5W30 曲轴箱润滑油相当的润滑油。

[0015] 过去,具有所需性质的有用低聚物通过 1-癸烯的低聚制造,使用了弗里德尔-克拉夫茨催化剂例如 BF₃ 与助催化剂例如醇。但是,1-癸烯供应有限,因为它是与广范围的其他 α -烯烃一起制造的联产物。因此,在合成基础油的制造中使用更广泛的 α -烯烃,同时产生具有基本上相似的测粘性质的低聚物,以提供更大的灵活性,是有益的。此外,与从 1-癸烯或其他 α -烯烃制造低聚物油相关的问题,在于低聚物产物混合物通常必须被分馏成不同的部分,以获得具有给定粘度的油(例如在 100°C 为 2、4、6 或 8cSt)。商业化生产提供低聚物产物混合物,它们在分馏时,产生了相对量的响应于市场需求的每种粘度的产品。因此,为了获得所需量的一种产品,必需过量生产其他产品。

[0016] Shubkin 等的美国专利 No. 4,172,855 公开了用于制造低粘度低聚物的方法,包括将 C6-C12 α -烯烃二聚,将其中产生的二聚体与 C6-18 α -烯烃在弗里德尔-克拉夫茨催化剂存在下反应,蒸馏出挥发性组分,并将残留产物氢化。但是,流体的倾点为 -45°C,含有据报道为 7.26% 的可测量的量的 C42-48 更重质低聚物组分。

[0017] Schaerfl 等的美国专利 No. 5,284,988 公开的方法包括 (a) 在异构化催化剂存在下将至少一部分 1,1-亚乙烯基烯烃物料异构化,以形成含有三取代烯烃的中间体,以及 (b) 将所述中间体与至少一种乙烯基烯烃在催化剂存在下反应。这需要附加的异构化步骤;此外,不想要的更重质低聚物 C42+ 的含量仍然太高,据报道为 6.5%。

[0018] Schaerfl 等的美国专利 No. 5,498,815 公开了用于制造合成油的多步骤方法,它需要起始步骤 (a) 在催化剂存在下反应 1,1-亚乙烯基烯烃,以形成含有至少大约 50 重量百分比的 1,1-亚乙烯基烯烃二聚物的中间体混合物。由于需要最初将 1,1-亚乙烯基二聚成至少大约 50 重量百分比的二聚物,这增加了复杂性。

[0019] Theriot 等的美国专利 5,650,548 公开了通过将 α -烯烃与含有 BF₃、质子助催化剂、有机砷、亚砷、碳酸酯、硫代碳酸酯或磺酸酯的催化剂系统相接触,生产含有多达 50% 或更高的 α -烯烃二聚物的低聚物的方法。EP 0 467 345 A2 公开了使用含有 BF₃ 和醇烷氧化物的催化剂制造 α -烯烃二聚物的方法。美国专利 3,997,621 公开了采用 BF₃ 与醇和酯的组合进行催化,最大化作为主要产物的三聚物的产率的 α -烯烃低聚方法,此外,美国专利 6,824,671 公开了通过使用 BF₃ 与醇 / 酯助催化剂系统,对含有大约 50 到 80wt% 1-癸

烯和大约 20 到 50wt% 1- 十二烯的混合物的 α - 烯烃进行低聚的方法, 也使三聚物的产率最大化。这些是在现有技术中旨在控制低聚程度的催化剂修饰的许多例子中聚焦于 α - 烯烃的例子, 而我们描述了涉及 1, 1- 亚乙烯基烯烃和 α - 烯烃的组合的高选择性方法。

[0020] 发明简述

[0021] 本发明涉及使用 BF_3 催化剂与含有至少酯或由醇和酯系统组成的两种助催化剂的助催化剂系统, 通过 C161, 1- 亚乙烯基 (2- 正己基 -1- 癸烯) 与 1- 十四烯的反应选择性制造的 4cSt 的聚 α - 烯烃 (PAO) 组合物, 其特征在于低 Noack 挥发性、低倾点、本发明的低温测粘性质、高粘度指数, 以及低淤渣生成性质。上述组合物的 C161, 1- 亚乙烯基 /1- 十四烯摩尔比率在大约 1 到 2 的范围内, 最优选为 1.5。本发明还涉及用于选择性生产上述组合物而不形成任何更重质的联产物的改进的方法, 所述组合物包含非常高的 (共) 二聚物含量以及最少量的三聚物和更重质的低聚物, 该方法使用了 BF_3 催化剂以及含有至少酯、最优选含醇和酯系统的助催化剂系统。本发明的经氢化的组合物在 100°C 具有大约 4cSt 的粘度, Noack 挥发性重量损失低于 15%, 粘度指数大于 120, 倾点低于 -50°C, 在 -40°C 的粘度低于 3000cSt。

[0022] 发明详述

[0023] 本发明描述了用于生产润滑油的方法, 包括:

[0024] (a) 将第一 α - 烯烃在第一催化剂存在下进行反应, 形成 1, 1- 亚乙烯基烯烃;

[0025] (b) 将所述 1, 1- 亚乙烯基烯烃与第二 α - 烯烃在 BF_3 催化剂和含有至少一种非质子助催化剂的助催化剂系统存在下进行反应;

[0026] (c) 移除残留的未反应单体;

[0027] (d) 将所述底部产物氢化, 以产生润滑油组合物。

[0028] 作为本发明方法的实施方案, 用于形成 1, 1- 亚乙烯基烯烃的第一 α - 烯烃选自直链 C_{4-20} 1- 烯烃及其组合。1, 1- 亚乙烯基烯烃的 1, 1- 亚乙烯基含量超过 70%。

[0029] 提供了本发明的方法, 其中所述第一催化剂包括烷基铝催化剂, 金属茂催化剂, 大配体后过渡金属催化剂 (bulky ligand late transitionmetal catalyst) 及其组合。本发明方法的实施方案提供了包括三烷基铝催化剂的第一催化剂。第一催化剂包含选自周期表 IVB 族金属的金属茂催化剂。

[0030] 作为本发明的实施方案, 第二 α - 烯烃可以选自直链 C_{4-20} 1- 烯烃及其组合。

[0031] 本发明的助催化剂系统包含至少一种非质子助催化剂与至少一种质子助催化剂的组合。作为实施方案, 所述质子助催化剂选自 C_1 - C_{20} 醇类。所述醇类是 1- 丙醇或 1- 丁醇。本发明的另一个实施方案提供了包含至少一种非质子助催化剂而不含质子助催化剂的助催化剂系统。作为本发明的实施方案, 所述非质子助催化剂选自醛、酐、酮、有机酯、醚及其组合。本发明的另一个实施方案中, 所述非质子助催化剂包括选自乙酸 C_1 - C_{10} 烷基酯及其组合的有机酯。所述非质子助催化剂可以包括乙酸烷基酯。作为实施方案, 乙酸烷基酯包括乙酸正丁酯。

[0032] 本发明考虑到, 移除残留的未反应单体包括蒸馏。

[0033] 本发明的 1, 1- 亚乙烯基烯烃包括 1- 辛烯二聚成 C16 1, 1- 亚乙烯基。1, 1- 亚乙烯基烯烃可以具有至少 80% 的纯度。此外, 所述 1, 1- 亚乙烯基烯烃包括将 C16 1, 1- 亚乙烯基与 1- 十四烯 (C14) 反应。1- 十四烯 (C14) 的直链末端纯度为至少 70%。1, 1- 亚乙烯

基烯烃具有至少 80% 的纯度。

[0034] 本发明的润滑油组合物在 100°C 具有大约 4cSt 的粘度, Noack 挥发性重量损失小于 15%, 粘度指数大于 120, 倾点低于 -50°C, 并且在 -40°C 的粘度低于 3000cSt。作为一个实施方案, 润滑油组合物包含没有更重质联产物的生产。作为另一个实施方案, 润滑油组合物的 C16_{1,1}-亚乙烯基与 1-十四烯的摩尔比率在大约 1 到大约 2 之间。润滑油组合物可以具有大约 1.5 的 C16_{1,1}-亚乙烯基与 1-十四烯的摩尔比率。

[0035] 作为一个实施方案, 在权利要求 1 的方法中, 润滑油与选自合成流体、矿物油、分散剂、抗氧化剂、抗磨剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、去垢剂、密封-膨胀剂、粘度改进剂及其组合的流体混合。

[0036] 提供了用于生产润滑油的本发明的方法的另一个实施方案, 包括:

[0037] (a) 将第一 α -烯烃在第一催化剂存在下进行反应, 形成 1,1-亚乙烯基烯烃;

[0038] (b) 将所述 1,1-亚乙烯基烯烃与第二 α -烯烃在 BF₃ 催化剂和含有至少一种非质子助催化剂的助催化剂系统存在下进行反应;

[0039] (c) 移除残留的未反应单体;

[0040] (d) 将至少一部分所述底部产物氢化; 以及

[0041] (e) 回收氢化的流体。

[0042] 本发明的未氢化的流体可用于各种不同的衍生类型的应用, 其中烯基团可以被官能化, 以形成选自氮、氧、硫、卤素及其组合的杂原子官能性。

[0043] 有用的 PAO 粘度是在 100°C 时 2 到 100cSt 范围内, 特别是 2 到 10cSt, 尤其是 4cSt 的粘度。由于癸烯的供应有限, 本发明的一个目的是从其他原料生产与基于癸烯的油相比具有相似或更好性质的 4cSt 组合物。本发明的另一个目的是选择性地、没有任何联产物地生产上述 4cSt。在 100°C 具有 4cSt 的动力学粘度的合成润滑油基础油料, 存在着特别大的市场, 特别是如果该性质与低 Noack 挥发性、低倾点、有用的低温粘度和高粘度指数组合时。本发明涉及使用 BF₃ 催化剂与含有至少酯的助催化剂系统或由醇和酯构成的两种助催化剂系统, 通过 C16_{1,1}-亚乙烯基 (2-正己基-1-癸烯) 与 1-十四烯的反应选择性制造的 4cSt 聚 α -烯烃 (PAO) 组合物, 其特征在于低 Noack 挥发性、低倾点、本发明的低温测粘性质和高粘度指数。C16_{1,1}-亚乙烯基 (C16_{vd}) 通过 1-辛烯的二聚来生产, 具有高于 70% 的 1,1-亚乙烯基纯度, 这取决于制备方法或来源。C16_{vd} 可以通过在 US 5,625,105 及其中的参考文献中描述的方法, 或通过 US 5,087,788、US 4,658,078 或 US 6,548,723 中描述的方法来制备。在实施方案中, 本发明是通过 C16_{1,1}-亚乙烯基与 1-十四烯的反应, 选择性制造的具有低 Noack 挥发性、低倾点、本发明的低温测粘性质和高粘度指数特征的 4cSt 聚 α -烯烃 (PAO) 组合物。当 C16_{1,1}-亚乙烯基/1-十四烯的摩尔比率在大约 1 到 2 的范围内, 大约 1.5 时, 获得了上述组合物。此外, 本发明的组合物在 100°C 具有大约 4cSt 的粘度, Noack 挥发性重量损失小于 15%, 粘度指数大于 120, 倾点低于 -50°C, 并且在 -40°C 的粘度低于 3000cSt。

[0044] 本发明的另一个目的还涉及用于选择性生产上述组合物而不形成任何更重质的联产物的改进的方法, 所述组合物包含非常高的 (共) 二聚物含量以及最少量的三聚物和更重质的低聚物, 所述方法使用了 BF₃ 催化剂以及含有至少酯、在一个实施方案中含有醇和酯系统的助催化剂系统。在将残留的未反应单体级份移除后, 不需要进一步分馏, 作为单一

产物生产了本发明所需的 4cSt 组合物, 不含任何更重质的联产物。此外, 本发明的三聚物和更高级的低聚物级份的含量保持低于 5%。

[0045] 本发明的另一个实施方案是生产具有低的淤渣生成和本发明的超过现有技术的氧化稳定性的 4cSt 合成基础流体。

[0046] 由于癸烯的供应有限, 从其他原料生产与基于癸烯的油相比具有相似或更好性质的 4cSt 组合物是理想的。选择性地、不含任何联产物地生产上述 4cSt, 也是理想的。进行了广泛的对比性测试, 将本发明与可商购产物进行了比较。

[0047] 本文中使用的修饰任何量的术语“大约”, 是指与在生产润滑油、润滑油组合物或生产它们的前体的真实操作条件中, 例如实验室、中试工厂或生产设施中遇到的量的偏差。例如, 在混合物中使用的成分的量, 当被“大约”修饰时, 包括了在生产工厂或实验室中测量润滑油、润滑油组合物或生产它们的前体中典型使用的偏差和照管程度。例如, 产物的组分的量, 当用“大约”修饰时, 包括了在生产工厂或实验室中在不同批次的润滑油、润滑油组合物或生产它们的前体之间的偏差, 以及分析方法中固有的偏差。无论是否用“大约”修饰, 该量都包含了该量的等价物。本文陈述的并用“大约”修饰的任何数量, 也可以在本发明中用作没有用“大约”修饰的量。

实施例

[0048] 使用了从 INEOS Oligomers 商业化生产的 1-十四烯 (C14); 也可以使用其他形式的 1-十四烯。C16 1,1-亚乙烯基 (C16vd) 通过 1-辛烯的二聚生产, 具有大约 70% 的 1,1-亚乙烯基纯度, 这取决于制备方法或来源。

[0049] 实施例 1

[0050] 在装备有夹套加热和内部冷却的 1 加仑 Parr 反应器中, 装入 515.0g 1-十四烯和 885.0 的 C16 1,1-亚乙烯基 (通过 H NMR 测定含有 89% 1,1-亚乙烯基烯烃, 8% 内烯烃和 3% 三取代烯烃), 1.4g 1-丁醇和 1.4g 乙酸丁酯, 使温度达到 30°C, 同时搅拌。引入三氟化硼, 将它调整到 20psi 的稳态压力; 观察到立即放热达到 43°C, 这在 3 分钟内得到控制。将反应搅拌 30 分钟。低聚反应也以将部分或所有反应物缓慢加入到 Parr 反应器中的形式进行, 以更好地控制放热; 它也可以使用 2-5 个串联或并联的连续搅拌釜式反应器 (CST), 以连续的方式进行。将反应混合物用 400ml 8% NaOH 淬灭, 用蒸馏水洗涤。在减压下移除未反应的挥发性流体 (200°C, 0.1mmHg), 导致分离了 1244.6g 澄清的流体, 然后在一组标准氢化反应条件下 (170°C, 400psi 氢气, 使用镍在硅藻土上的催化剂) 氢化, 生产了具有下列性质的基础油料:

[0051] 表 1

[0052]

分析	方法	单位	性质
KV 100°C	ASTM D-445	mm ² /S	3.93
KV 40°C	ASTM D-445	mm ² /S	17.3

VI	ASTM D-2270	-	124
KV-40°C	ASTM D-445	mm ² /S	2435
倾点	ASTM D-97	°C	-63
闪点	ASTM D-92	°C	208
Noack	DIN 51581	% wt	13.6
外观	目测		透明
Brookfield 粘度, 在 -40°C	IP 267	mPa. S	2160
折射率, 在 20°C	ASTM D-1218	-	1.4554
CCS-30°C	ASTM D5293	mPa. S	< 700
CCS-35°C	ASTM D5293	mPa. S	1220
TAN	ASTM D-974	mgKOH/g	0.003
密度 15°C	ASTM D-4052	g/ml	0.8198
溴值	IP-129	g/100g	0.2

[0053] 上表显示,在移除残留的未反应单体后,获得的 PAO 具有本发明的测粘性质平衡(即与常规的基于癸烯的 4cSt PAOs 的许多性质匹配的性质),可以不用进一步蒸馏,用作直馏单配方 4cSt 流体。它是具有有用的粘度指数、低 Noack 挥发性和本发明的倾点的 4cSt 流体。

[0054] 通过 GC 分析上述 PAO 的低聚物组成,显示了下列组成:

[0055] C24 :1.9 面积%

[0056] C28-C32 :95.0 面积%

[0057] C42-C48(三聚物及更高聚物):3.1 面积%

[0058] 将更重质的三聚物及更高聚物级分(C42-C48)最小化到大约低于 5%,是本发明的关键特点,这产生了上面提到的所需性质,消除了对进一步蒸馏的需要,并将包括非常低的倾点的有用的测粘性质合并到单配方 4cSt PAO 中,其中没有形成更重质的联产物。

[0059] GC 条件

[0060] 柱:15m x 0.53mm id x 0.1 μm 薄膜, DB-1

[0061] 箱温度程序:以 8° / 秒的速度从 90°C 到 330°C。在 330°C 保持 10 分钟。

[0062] 进样器温度:关闭

[0063] 进样器类型:柱上

- [0064] 柱头压力:以 0.5psig/min 的速度从 3psig 到 15psig。在 15psig 保持 16 分钟。
- [0065] 检测器类型:火焰离子化检测器 (FID)
- [0066] 检测器温度:300℃
- [0067] 柱流速:7ml/min(90℃ /3psig)
- [0068] 柱流速:21ml/min(300℃ /15psig)
- [0069] 辅助气体流速:15ml/min
- [0070] 衰减 x 范围:7x1
- [0071] 进样量:1.0 μ l(熔融二氧化硅针)
- [0072] 仪器:HP 5890 系列 II 气相色谱仪
- [0073] 样品制备

[0074] 称取 40mg PAO 到 4 打兰小瓶中,制备了用于分析的样品。将 1 毫升内标溶液(1.2mg/ml nC15 在正庚烷中)加入到样品小瓶中,将混合物用 10ml 正庚烷稀释。在所有样品计算中使用 1.0 的响应系数。可能需要将结果归一化到 100%。

[0075] 保留时间

[0076] 成分的保留时间如下:

- [0077] 二聚物:10-15 分钟
- [0078] 三聚物:15-21 分钟
- [0079] 四聚物:21-26 分钟
- [0080] 五聚物:26-29 分钟
- [0081] 六聚物+:29-33 分钟

[0082] 通过 GASPE NMR 方法进行的结构分析显示,该流体与基于癸烯的可商购等粘度流体(例如来自 INEOS 的 Durasyn 164)相比,具有明显较低的叔碳含量:7.9%比 9.1%。在本技术领域,已知分子中氧化最不稳定的部分是叔碳位置,也就是说在碳链中存在分支的位点。这使得本发明的 PAO 流体,对于需要改进的氧化稳定性或从改进的氧化稳定性获益的应用来说,特别有用。

[0083] 门控自旋回波 (GASPE) 分析

[0084] GASPE(门控自旋回波)是一种 NMR 技术,它使用间断去偶以确定分子中存在的伯、仲、叔和季碳原子的百分数。在典型的实验中,在激发 ¹³C 核特定时段后,暂时切断质子去偶。季 C 不受影响,但是 CH、CH₂ 和 CH₃ 峰以不同的速度上下摆动。使用经仔细选择的间断去偶时段获得了几个波谱,加上一个具有完全去偶的波谱。某些波谱所有的峰都是正的,其他的具有 CH、CH₂ 和 / 或 CH₃ 负峰。将波谱以预定的比率加在一起,给出了纯的 C、CH、CH₂ 和 CH₃ 子波谱。将子波谱积分,直接给出碳型分布。

[0085] 步骤

[0086] 在本实验中使用的步骤是根据 McKenna 等的已发表的工作 (McKenna, S. T., Casserino, M. 和 Ratliff, K., “比较 PAOs 和矿物油的叔碳含量”(Comparing the Tertiary Carbon Content of PAOs and Mineral Oils), 在 STLE 年会上提出, 2003 年 5 月 23 日)。也参见 Cookson, D. J. 和 Smith, B. E., “用于为 ¹³C NMR 波谱术中多重峰归属的改进方法及其在混合物分析中的应用”(Improved Methods for Assignment of Multiplicity in ¹³C NMR Spectroscopy with Application to the Analysis of Mixtures), Org. Magn. Reson.,

16,111-6(1981);Cookson, D. J. 和 Smith, B. E.,“使用选定的多重 ^{13}C NMR 波谱术测定源自于石油和煤的液体中 C、CH、 CH_2 和 CH_3 基团的丰度”(Determination of Carbon C, CH, CH_2 , and CH_3 Group Abundances in Liquids Derived from Petroleum and Coal Using Selected Multiplet ^{13}C NMR Spectroscopy), Fuel, 62, 34-8(1983);Cookson, D. J. 和 Smith, B. E.,“使用 ^{13}C NMR 方法定量评估化石燃料材料中 CH_n 基团的丰度”(Quantitative Estimation of CH_n Group Abundances in Fossil Fuel Materials Using ^{13}C NMR Methods), Fuel, 62, 986-8(1983);Snape, C. E.,“关于自旋回波 ^{13}C NMR 方法应用于化石燃料衍生材料的评论”(Comments on the Application of Spin-Echo ^{13}C NMR Methods to Fossil Fuel-Derived Materials), Fuel, 62, 988-9(1983);Gallacher, J., Snape, C. E., Dennison, P. R., Bales, J. R. 和 Holder, K. A.,“通过碳 13NMR 和催化脱氢作用阐明重油馏分中环烷-芳香基团的本质”(Elucidation of the Nature of Naphtheno-Aromatic Groups in Heavy Petroleum Fractions by Carbon-13 NMR and Catalytic Dehydrogenation), Fuel, 70, 1266-70(1991);Sarpal, A. S., Kapur, G. S., Chopra, A., Jain, S. K., Srivastava, S. P. 和 Bhatnagar, A. K.,“通过一维和二维 NMR 波谱术对氢化裂解基础油料进行表征”(Hydrocarbon Characterization of Hydrocracked Base Stocks by One-and Two-Dimensional NMR Spectroscopy), Fuel, 75, 483-90(1996);Montanari, L., Montani, E., Corno, C 和 Fattori, S.,“润滑基础油的 NMR 分子定性:与它们的性能的联系”(NMR Molecular Characterization of Lubricating Base Oils: Correlation with Their Performance), Appl. Magn. Reson., 14, 345-56(1998);以及 Sahoo, S. K., Pandey, D. C 和 Singh, I. D.,“下一代矿物基础油中最适烃结构的研究”(Studies on the Optimal Hydrocarbon Structure in Next Generation Mineral Base Oils), Int. Symp. Fuels Lubr., Symp. Pap., 2, 273-8(2000)。

[0087] 实施例 2-4

[0088] 提供了 C16/C14 摩尔比率实施例,其中摩尔比率被优化以获得具有改进的测粘性质的 PAO;产物中高的 C14 特性对倾点有不利影响(高倾点)。下面的表显示的例子,强调了在同样条件下 C16vd/C14 摩尔比率对获得的流体的倾点性质的影响:

[0089] 表 2

[0090]

实施例	C16vd/C14 摩尔比率	倾点 $^{\circ}\text{C}$
1	1.5	-63
2	1.2	-45
3	1.0	-42
4	0.8	-39

[0091] 实施例 5

[0092] 在惰性氮气气氛下,在 1 加仑低聚 Parr 反应器中装入 515.0g 1-十四烯 (INEOS C14), 885.0g C16 1,1-亚乙烯基(通过 H NMR 测定含有 89% 1,1-亚乙烯基烯烃,8% 内烯

烃和 3% 三取代烯烃), 2.8g 乙酸丁酯, 使温度达到 30°C, 同时搅拌。引入三氟化硼, 将它调整到 20psi 的稳态压力; 观察到立即放热达 38°C, 这通过冷却装置的作用在 3 分钟内得到控制, 使温度返回 30°C。将反应在该温度下搅拌 30 分钟, 通过碱洗涤塔排除过量的 BF₃, 将反应介质用氮气继续吹扫 15 分钟。将粗反应混合物用 400ml 8% NaOH 淬灭, 将分离的有机相用蒸馏水进一步洗涤。在减压下移除未反应的挥发性流体 (200°C, 0.1mmHg), 导致分离了 1092.2g 澄清的流体, 然后在一组标准氢化反应条件下 (170°C, 400psi 氢气, 使用镍在硅藻土上的催化剂) 氢化, 生产了具有下列性质的合成基础油:

[0093] 表 3

[0094]

分析	方法	单位	性质
KV 100°C	ASTM D-445	mm ² /S	3.91
KV 40°C	ASTM D-445	mm ² /S	17.3
VI	ASTM D-2270	-	121
KV-40°C	ASTM D-445	mm ² /S	2434
倾点	ASTM D-97	°C	-57

[0095] 上表显示, 获得的 PAO 具有本发明的测粘性质的平衡, 可以不用进一步蒸馏而作为直馏单配方 4cSt 流体。

[0096] 通过 GC 分析上述 PAO 的低聚物组成, 显示了下列组成:

[0097] C28-C32 :97.8 面积%

[0098] C42-C48 (三聚物及更高聚物):2.0 面积%

[0099] 比较例 (不是所要求保护的本发明)

[0100] 使用常规配方, 使用 1-丁醇作为唯一助催化剂系统与 BF₃ 一起进行了上述低聚实验 (唯一的区别是不含乙酸丁酯, 其他反应条件相同)。获得的流体在标准氢化后具有下列性质:

[0101] 表 4

[0102]

分析	方法	单位	性质
KV 100°C	ASTM D-445	mm ² /S	4.20
KV 40°C	ASTM D-445	mm ² /S	18.9
VI	ASTM D-2270	-	128
KV-40°C	ASTM D-445	mm ² /S	2936

倾点	ASTM D-97	°C	-45
Noack	DIN 51587	% wt	13.9

[0103] 上述比较例的产物,当与可商购的基于癸烯的 4cSt PAO 例如 INEOS Durasyn 164 相比时,具有明显较高的倾点 (-45 °C 比 -63 °C),并被认为是不合格的。其他区别包括 100 °C 粘度 (Durasyn 164 规格最大值是 4.1cSt) 和 -40 °C 粘度 (Durasyn 164 规格最大值是 2800cSt)。此外,通过 GC 分析该比较例流体的组成,显示了明显更高百分数的更重质低聚物 (三聚物及更高聚物):

[0104] C24 :1.4 面积%

[0105] C28-C32 :89.6 面积%

[0106] C42-C48 (三聚物及更高聚物) :9.0 面积%

[0107] 该流体的更高倾点和更高粘度 (分别为 100 °C 和 -40 °C),部分源自于比较例的更高百分数的三聚物和更重质低聚物,比较例缺少本发明方法的更高选择性,在本发明方法中,除了 1-丁醇之外还使用了乙酸丁酯作为第二改性剂。

[0108] 实施例 6

[0109] 本发明的产物与具有较高三聚物含量的流体相比低的淤渣生成

[0110] 在 ASTM D2070 测试 (Cincinnati Milacron 热稳定性测试,步骤 A) 中,评估了在 100 °C 的动力学粘度为 3.93cSt、在 40 °C 的粘度为 17.26cSt、C42-C48 (三聚物及更高聚物) 含量为 2.9% 的本发明的纯流体,以及通过上面描述的比较例的步骤制备的在 100 °C 的动力学粘度为 4.20cSt、在 40 °C 的粘度为 18.79cSt、C42-C48 (三聚物及更高聚物) 含量为 7.0% 的流体的热稳定性。

[0111] 在 Cincinnati Milacron 测试中,在 135 °C 下 168 小时后,评估了与测试流体接触的铜棒和钢棒的外观和重量损失。淤渣按照已制定的步骤通过过滤测试油并称量残渣来评估。在下面的对比中,本发明的流体与用于比较的 C14/C16 流体相比,具有较低的淤渣,系数大于 6。

[0112] 表 5

	方法	本发明的流体	比较流体
在 100 °C 的粘度	ASTM D-445	3.93	4.20
在 40 °C 的粘度	ASTM D-445	17.26	18.79
C42-C48 (三聚物及更高聚物) 百分数	GC	2.9%	7.0%
Cincinnati Milacron 热稳定性, 步骤 A (ASTM D2070)			
相对总淤渣 (mg)		1	6.3
Cu 棒评定等级		2	6
Fe 棒评定等级		3	2

[0113]

[0114] 实施例 7:

[0115] 本发明的流体与氢化的基于 1-癸烯的 4cSt 聚 α -烯烃 (Durasyn164) 商业化比较物的氧化稳定性比较

[0116] 氢化的 α -烯烃低聚物容易氧化变质,特别是在铁或其他催化性金属存在下暴露于高温下时。如果不控制,氧化可能造成腐蚀性酸产物、淤渣和清漆的形成,可能干扰含有低聚物的全配方润滑油的适当功能。尽管通常在全配方润滑油中包含了抗氧化剂以减轻氧化,但证实初始的氢化 α -烯烃低聚物具有固有的稳定性,仍具有一定的价值。为此,在几种工业标准氧化稳定性测试中,测试了本发明的产品以及作为比较物的氢化的基于 1-癸烯的 4cSt 聚 α -烯烃 (Durasyn 164)。

[0117] 本发明的流体及其比较物的氧化稳定性,使用旋转压力容器氧化测试 (RPVOT; ASTM D 2272) 进行测量。该测试方法利用了氧气加压容器,评估了流体在水和铜催化剂盘管存在下,在 150°C 的氧化稳定性。本发明的流体的氧化诱导时间与 4cSt 癸烯 PAO 的相比,长 9%。给出较长氧化诱导时间的油一般被认为对氧化更有抗性。

[0118] 按照 ASTM D 4742 中指定的测试方法,进行了薄膜氧化摄取测试 (TFOUT)。该测试采用了在热油浴中的旋转压力容器。容器充有氧气,达到 90psig,并运行直到氧气压力降低为止。测试运行时间越长(以分钟计),流体的氧化抗性越好。本发明的流体的氧化诱导时间与 4cSt 癸烯 PAO 的相比,长 13%。

[0119] 接下来,使用了石油学会测试方法 48 (IP-48) 评估了本发明的流体与 4cSt 癸烯 PAO 相比的氧化稳定性。

[0120] 在该测试中,将空气鼓泡通入保持在高温下的流体。将测试终止时的样品的粘度,与具有完全相同组成,但是通入氮气鼓泡的参比样品的粘度进行比较。净粘度增加(表示为百分数增加)指示了润滑油的氧化稳定性。粘度增加越少,稳定性越好。本发明的流体显示出 2.98 的粘度比率(用过的油的粘度/新油的粘度),相比而言 4cSt 癸烯 PAO 的比率为 3.48。

[0121] 表 6

[0122]

测试	方法	测量指标	本发明	4cSt C10PAO
氧化稳定性 (RPVOT)	ASTM D2272	相对氧化诱导时间, min	109%	100%
氧化稳定性 (TFOUT)	ASTM D4742	相对诱导时间, min	113%	100%
氧化稳定性	IP48			
粘度比率(用过的油/新油)			2.98	3.48
Δ 兰氏底部残渣(用过的油:新油)			0.08	0.09
蒸发损失		Wt. %	16.26	17

[0123] 在所有上述测试中,本发明的流体等价于或定向优于 4cSt 癸烯 PAO 比较物。

[0124] 实施例 8:

[0125] 机油

[0126] 本发明的 4cSt 流体,具有分别在 100°C 和 -40°C 测量的低粘度以及有用的粘度指数和低倾点的组合(都如前文所定义),可以用在许多润滑油应用中。

[0127] 预计本发明的合成流体将可用于使用相似粘度的氢化的 1-癸烯低聚物的任何地方。应用包括但不限于用于移动土和水的设备的液压油,汽车曲轴箱润滑油,重负荷柴油机油,自动传动油,连续可变传动液以及工业和汽车齿轮油,压缩机/汽轮机油,特别是可以从低粘度流体固有的节能特点中获益的应用。设计了几种演示配方以说明本发明的流体的许多配方类型的适用性。

[0128] 轿车机油

[0129] 通过本发明制造的合成流体理想地适合用做全合成和/或半合成润滑油的成分,所述润滑油用于内燃机中。本发明的流体可以作为整个基础润滑油,或可以与其他润滑油混合,所述其他润滑油包括 I、II 或 III 类矿物油,GTL(天然气制合成油)油,合成酯油(例如己二酸二(2-乙基己基)酯,三羟甲基丙烷三壬酸酯等),烷基萘油(例如二-十二烷基萘,二-十四烷基萘等),等等。在内燃机中使用的润滑油典型地配制成包含常规的润滑油添加剂,例如芳基磺酸钙,高碱性磺酸钙,酚钙或酚钡,高碱性烷基苯磺酸镁,二烷基二硫代磷酸锌,VI 改良剂(例如乙烯-丙烯共聚物,聚甲基丙烯酸烷基酯等),无灰分散剂(例如四亚乙基五胺的聚异丁烯琥珀酰亚胺,聚异丁烯苯酚-甲醛-四亚乙基五胺曼尼希缩合产物等),倾点降低剂,摩擦改性剂,防锈剂,破乳剂,油溶性抗氧化剂(例如受阻酚或烷基化二苯基胺),各种不同硫化成分,以及防泡剂(消泡剂)。

[0130] 这些添加剂的专有组合,被称为添加剂包,为特定基础油和应用而定制,可以从几个来源商购,包括 Lubrizol、Infineum 和 Afton 公司。粘度指数(VI)改良剂可以从这些以及其他供应商获得。

[0131] 本发明的流体可用于配制需要它们的节能品质的 0W 和 5W 粘度级别的轿车机油(参见 SAE 论文 871273,第四届国际太平洋大会(4th International Pacific Conference),Melbourne, Australia, 1987)。

[0132] 实施例 8A:

[0133] 轿车演示油

[0134] 下述 0W-30 和 0W-40 全合成和部分合成轿车机油经配制含有本发明的流体。

[0135] 表 7

[0136] 0W-30 和 0W-40PCMO

添加剂	全合成的 0W-30		部分合成的 5W-40	
	油 A	油 B	油 C	油 D
添加剂包 ¹ , Wt.%	14.2	14.2	12.5	12.5
III 型基础油, 6 cSt ² , Wt.%	---	---	20.0	20.0
C ₁₀ PAO 6 cSt ³ , Wt.%	51.8	51.8	---	---
C ₁₀ PAO 4 cSt ⁴ , Wt.%	20.0	---	48.5	---
本发明 3.9 cSt, Wt.%	---	20.0	---	48.5
[0137] 粘度改性剂 ⁵ , Wt.%	4.0	4.0	9.0	9.0
酯 ⁶ , Wt.%	10.0	10.0	10.0	10.0
KV, 在 100°C (cSt)	10.9	10.8	13.4	13.2
KV, 在 40°C (cSt)	64.9	65.0	76.9	78.7
粘度指数	159	158	179	168
冷启动模拟器粘度, -35°C (cP)	5290	5250	4930	5010
Noack 挥发性 (重量损失%)	7.6	7.4	8.6	8.8

[0138] 1. 来自 Lubrizol 的商用分散剂 / 抑制剂包

[0139] 2. 来自 INEOS 的氢化 1- 癸烯聚 α - 烯烃; 5.97cSt, 在 100°C

[0140] 3. 来自 INEOS 的氢化 1- 癸烯聚 α - 烯烃; 3.93cSt, 在 100°C

[0141] 4. 来自 SK Korea 的 III 型矿物油; 在 100°C 为 6.52cSt, VI 为 129, 倾点为 -15°C

[0142] 5. 来自 Shell 的氢化聚异戊二烯聚合物在 PAO6 中的 15% m/m 溶液

[0143] 6. 来自 Uniqema 的三羟甲基丙烷的受阻酯

[0144] 实施例 8B:

[0145] 重负荷柴油机油——重负荷柴油机油演示油

[0146] 本发明的合成流体可用于配制重负荷柴油机油。与轿车机油相同, 重负荷柴油机油含有几种不同类型的添加剂, 例如分散剂、抗氧化剂、抗磨剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、去垢剂、密封膨胀剂和粘度指数改良剂。这些类型的添加剂在本技术领域是公知的。可用于重负荷柴油机油的添加剂的具体例子包括二烷基二硫代磷酸锌, 芳基磺酸钙, 高碱性芳基磺酸钙, 酚钡, 受阻烷基苯酚, 亚甲基-双-二烷基酚, 亚乙基多胺例如四亚乙基五胺的高分子量烷基琥珀酰亚胺, 硫桥接的苯酚, 硫化脂肪酸酯和酰胺, 硅酮和二烷基酯。这些添加剂的有专利权的组合, 为特定基础油和应用而定制, 可以从几个来源商购, 包括 Lubrizol、Infineum 和 Afton 公司。粘度指数 (VI) 改良剂可以从这些以及其他生产商获得。

[0147] 下述的 5W-40 部分合成重负荷柴油机油配制成含有本发明的流体。

[0148] 表 8

[0149] 5W-40 HDDO

	部分合成的 5W-40	
	油 E	油 F
添加剂		
添加剂包 ¹ , Wt.%	20.0	20.0
C ₁₀ PAO 4 cSt ² , Wt.%	46.0	---
III 型基础油, 6 cSt ³ , Wt.%	20.0	20.0
本发明 3.9 cSt, Wt.%	---	46.0
[0150] 粘度改性剂 ⁵ , Wt.%	10.0	10.0
酯 ⁶ , Wt.%	5.0	5.0
KV, 在 100°C (cSt)	13.7	13.3
KV, 在 40°C (cSt)	82.5	83.7
粘度指数	171	160
冷启动模拟器粘度, -30°C (cP)	4390	4450
Noack 挥发性 (% wt 损失)	7.6	7.9

[0151] 1. 来自 Afton 的商用分散剂 / 抑制剂包

[0152] 2. 来自 INEOS 的氢化 1- 癸烯聚 α - 烯烃; 3. 93cSt, 在 100°C

[0153] 3. 来自 SK Korea 的 III 型矿物油; 在 100°C 为 6.52cSt, VI 为 129, 倾点为 -15°C

[0154] 4. 来自 Shell 的氢化聚异戊二烯聚合物

[0155] 5. 来自 Exxon 的己二酸二 - 十三烷基酯

[0156] 实施例 8C:

[0157] 压缩机 / 汽轮机演示油

[0158] 本发明的合成流体可用于配制压缩机油 (与选定的润滑油添加剂一起)。优选的压缩机油典型情况下使用本发明的合成流体与常规的压缩机油添加剂包一起配制。下面列出的添加剂典型地以提供它们正常的随附功能的量使用。添加剂包可以包含但不限于氧化抑制剂、添加剂增溶剂、防锈剂 / 金属钝化剂、破乳剂和抗磨剂。

[0159] 也预计到了其他的基础油。

[0160] 表 9

[0161] ISO 22 压缩机 / 汽轮机油

	添加剂	油 G	油 H
	抗氧化剂 ¹ , Wt.%	0.50	0.50
	添加剂包 ² , Wt.%	0.87	0.87
	密封膨胀剂 ³ , Wt.%	10.00	10.00
	消泡剂 ⁴ , Wt.%	0.01	0.01
	C ₁₀ PAO 6 cSt ⁵ , Wt.%	35.45	35.45
	C ₁₀ PAO 4 cSt ⁶ , Wt.%	53.17	---
	本发明 3.9 cSt, Wt.%	---	53.17
[0162]	KV, 在 100°C (cSt)	19.97	20.02
	KV, 在 40°C (cSt)	4.40	4.43
	粘度指数	134	135
	倾点, °C	<-62	<-60
	闪点, °C	210	214
	比重	0.8314	0.8317
	铜条腐蚀, ASTM D130	1a	1a
	反乳化性, ASTM D1401	40/40/0	40/40/0
	相对 RPVOT 诱导时间, min (ASTM D2272)	100	104

[0163] 1. 来自 Afton 的商业化烷基苯酚和芳基胺抗氧化剂

[0164] 2. 来自 Afton 的商用操作包, 含有烷基膦酸酯、芳基胺、芳基三唑和其他成分

[0165] 3. 来自 Afton 的商用密封膨胀剂, 在 100°C 为 3.6cSt, 在 40°C 14.6cSt

[0166] 4. 来自 Afton 的商用丙烯酸酯消泡剂

[0167] 5. 来自 INEOS 的氢化 1-癸烯聚 α -烯烃; 5.97cSt, 在 100°C

[0168] 6. 来自 INEOS 的氢化 1-癸烯聚 α -烯烃; 3.93cSt, 在 100°C

[0169] 实施例 8D:

[0170] 齿轮油

[0171] 本发明的合成流体可用于配制运输和工业齿轮油。典型的齿轮油配方含有 (1) 一种或多种聚合物增稠剂, 例如高粘度聚 α -烯烃, 液体氢化聚异戊二烯, 聚丁烯, 高分子量丙烯酸酯, 以及乙烯-丙烯或乙烯- α -烯烃共聚物; (2) 低粘度矿物油, 例如 I、II 或 III 型矿物油, 或低粘度合成油 (例如二烷基化萘, 或低粘度聚 α -烯烃); 和 / 或可选的 (3) 低粘度酯, 例如单酯、二酯、聚酯, 以及 (4) 添加剂包, 含有抗氧化剂、分散剂、极压剂、防磨损剂、腐蚀抑制剂、消泡剂等。

[0172] 可商购添加剂包含有几种、有时所有上述类型的添加剂。

[0173] 齿轮油可以是单级或多级的 (即满足高温和低温的 SAE 粘度要求)。例如, 75W-90

多级齿轮油将需要具有 13.5cSt 的在 100℃ 的最低粘度,以及在 -40℃ 的 150,000cP 或更低的粘度。

[0174] 实施例 8E

[0175] 演示齿轮油

[0176] 表 10

[0177] ISO 32 工业齿轮油

	添加剂	油 I	油 J
	EP 齿轮添加剂包 ¹ , Wt.%	1.50	1.50
	密封膨胀剂 ² , Wt.%	10.00	10.00
	消泡剂 ³ , Wt.%	0.01	0.01
	C ₁₀ PAO 40 cSt ⁵ , Wt.%	22.12	22.12
	C ₁₀ PAO 4 cSt ⁵ , Wt.%	66.37	---
	本发明 3.9 cSt, Wt.%	---	66.37
	100℃ 粘度, (cSt)	6.33	6.38
	40℃ 粘度, (cSt)	31.78	32.01
[0178]	闪点, ASTM D-92	216	214
	相对 Timken 破坏负荷, lbs (ASTM D-2782)	100	113
	FZG 负荷阶段	11	11
	相对 FZG 咬接负荷, g (SAE AIR 4978)	100	104
	相对赖德齿轮负荷, lb/in	100	103
	铜条腐蚀 (ASTM D130)	1b	1b
	防锈性 (ASTM D-665B)	通过	通过
	反乳化性 (ASTM D1401)	40/40/0	40/40/0

[0179] 1. 来自 Afton 的商用 EP 齿轮油包

[0180] 2. 来自 Afton 的商用密封膨胀剂, 在 100℃ 为 3.6cSt, 在 40℃ 为 14.6cSt

[0181] 4. 来自 Afton 的商用消泡剂

[0182] 5. 来自 INEOS 的氢化 1-癸烯聚 α-烯烃; 5.97cSt, 在 100℃

[0183] 6. 来自 INEOS 的氢化 1-癸烯聚 α-烯烃; 3.93cSt, 在 100℃

[0184] 表 11

[0185] 75W-90 运输齿轮油

	添加剂	油 K
	EP 齿轮添加剂包 ¹ , Wt.%	7.50
	密封膨胀剂 ² , Wt.%	10.00
[0186]	粘度改性剂/增稠剂 ³ , Wt.%	31.00
	倾点降低剂 ⁴ , Wt.%	1.00
	本发明 3.9 cSt, Wt.%	50.50
	动力学粘度, 在 100°C, cSt	15.3
	Brookfield 粘度, 在 -40°C, cSt	106,900

[0187] 1. 来自 Afton 的商用 EP 齿轮油包

[0188] 2. 来自 Afton 的商用密封膨胀剂

[0189] 3. 来自 Afton 的商用粘度改性剂

[0190] 4. 来自 Afton 的商用倾点降低剂

[0191] 实施例 8F:

[0192] 传动液

[0193] 传动液用于汽车传动、公共汽车和军用运输车辆的重负载传动、以及其他越野和公路车辆的传动中。需要具有有用的低温性质的基础油来配制满足最新技术要求的传动液。尽管对于许多传动液应用来说不是绝对必要使用合成流体,但合成流体允许配制出的传动液具有改进的低温性质、挥发性和氧化稳定性。

[0194] 本发明的合成流体可用于配制传动液。已发现,演示油所有性能在 MERCON® 铝烧杯氧化测试中全部通过。

[0195] 表 12

[0196] 自动传动液演示油

添加剂	油 L	油 M
添加剂包 ¹ , Wt.%	20.08	20.08
C ₁₀ PAO 6 cSt ² , Wt.%	38	38
C ₁₀ PAO 4 cSt ³ , Wt.%	41.89	---
本发明 3.9 cSt, Wt.%	---	41.89
红色染料 ⁴ , Wt.%	0.03	0.03
KV, 在 40°C, D445	26.79	26.64
KV, 在 100°C, D445	5.75	5.74
粘度指数, D2270	165	165
[0197] Brookfield 粘度, 在 -35°C, D5293	2510	2390
倾点, °C, D97	<-60	-57
闪点, °C, D92	224	226
在 15°C 的密度, D4052	0.8402	0.8402
铝烧杯氧化测试		
在 40°C 的 Δ 粘度 (EOT, 300 小时)	----	1.4%
Δ 重量损失 (EOT, 300 小时)	----	3.3%
ΔTAN (mg KOH/g, 300 小时)	---	1.0
ΔFTIR (EOT, 300 小时)	---	12
戊烷不溶物, wt%	---	0.16
淤渣	---	无
铝条	---	无光泽面

[0198] 1. 满足 Dexron VI 要求的专利添加剂包

[0199] 2. 来自 INEOS 的氢化 1-癸烯聚 α-烯烃; 5.97cSt, 在 100°C

[0200] 3. 来自 INEOS 的氢化 1-癸烯聚 α-烯烃; 3.93cSt, 在 100°C

[0201] 4. C. I. 溶剂红 164

[0202] 实施例 9:

[0203] 本发明提供了提高基于癸烯的 PAO 的可用性限制的方法。此外, 本发明致力于提高在高性能油的配制中使用的传统的 4cSt PAO 的不足。作为本发明的实施方案, 原材料 LAO 含有 PAO 原料。本发明包含使用 α 烯烃原料产生补充性 4cSt PAO, 它们具有与现有的

商业化产品相似或更好的关键性质。

[0204] 本发明提供了在 ATIEL Read Across 步骤下与商业化产品的可互换性。此外,作为实施方案,本发明提供了与现有商业化产品相比相似或更好的性质或性能:

[0205] VI 和 Noack 性能,冷起动粘度,叔氢(氧化稳定性),热稳定性,闪点,添加剂溶解性,牵引系数,添加剂响应。

[0206] 本发明已经在实验室和商业规模上开发。

[0207] 本发明提供了 4cSt 产品的最佳化的性质,以满足或超过 DS 164 工业标准 PAO。作为实施方案,4cSt 产物可以包含纯基础油和配制的油(以包括:齿轮,压缩机,ATF,PCMO)。

[0208] 此外,本发明为 DS 164 提供了本发明的性质或性能,包括:倾点,燃料效率,换油期限,DS 164 体积更换,顾客的 4cSt PAO 来源选择。

[0209] 参见下面紧接着的表 13-19。

[0210] 表 13

本发明 一般性质					
性质	测试方法	Durasym 164		新的 PAO4	
		典型值	规格	值	范围
动力学粘度					
100°C	ASTM D445	4.0	3.8-4.0	3.8	4.1
40°C		17.6	16.0-18.0	16.5	18.5
-40°C		2700	最大 3000	2550	2870
粘度指数	ASTM D2270	122	最小 120	122	124
Noack 挥发性 % wt	CEC L40A93	13.6	最大 14	13.5	14.5
颜色 APHA	ASTM D1209	<5	-	0	<5
密度, 在 15°C	ASTM D4052	0.8278	0.81-0.84	0.821	0.827
倾点 °C	ASTM D97	-65	最大-60	-63	-57
折射率, 在 20°C	-	1.4592	-	1.4586	1.4598
闪点 PMC °C	ASTM D93	210	最小 190	206	215
CCS, 在-35	ASTM D5293	1450	-	1220	1550
水含量 ppm	ASTM D3401	<25	最大 25	7	25
TAN mgKOH/g	ASTM D974	<0.01	最大 0.01	0.001	0.005
Br 数 g/100g	IP 129	<0.4	最大 0.4	0.02	0.4
Brookfield 粘度,在-40°C	ASTM D2983	2200	-	2100	2500

[0212] 表 14

本发明的结果			
氧化稳定性			
		本发明	Durasyn 164
	RPVOT (氧化诱导时间, 分钟)	25	23
	TFOUT (诱导时间, 分钟)	18	16
	IP 48 (氧化测试)		
	粘度比率 用过的油/新油	2.98	3.48
	兰氏底部残渣 用过的油/新油	0.08	0.09
[0213]	蒸发损失	16.3	17.0
	ATFs 中的性能		
	动力学粘度, 在 100°C (mm ² /S)	5.7	5.7
	动力学粘度, 在 40°C (mm ² /S)	26.6	26.8
	VI	165	165
	倾点 (°C)	-57	-60
	Brookfield 粘度, 在 -35°C (mPa.S)	2390	2510

[0214] 表 15

本发明的结果				
混合物研究-PCMO 配方				
		SAE 0W30		SAE 0W40
	Durasyn 166	51.8		
	Durasyn 164	20.0		48.5
	Durasyn 126B		51.8	
	新的 PAO4 (本发明)		20.0	48.5
	III 型基础油			20.0 20.0
[0215]	添加剂包	14.2	14.2	12.5 12.5
	VM	4.0	4.0	9.0 9.0
	酯	10.0	10.0	10.0 10.0
	KV, 在 100°C (cSt)	10.9	10.8	13.4 13.6
	KV, 在 40°C (cSt)	64.9	65.0	77.2 78.9
	VI	159	158	177 176
	CCS-35°C (cP)	5290	5250	4930 5010
	Noack (%wt 损失)	7.6	7.4	8.6 8.8
	倾点	-54	-51	-51 -46

[0216] 表 16

本发明的结果		SAE 5W40	
混合物研究-HDDO 配方			
	Durasyn 164	45.0	
	新的 PAO4 (本发明)		45.0
	III 型基础油	20.0	20.0
	添加剂包	20.0	20.0
[0217]	VM	10.0	10.0
	酯	5.0	5.0
	KV, 在 100°C (cSt)	13.5	13.8
	KV, 在 40°C (cSt)	82.4	84.7
	VI	168	168
	CCS-30°C (cP)	4390	4450
	Noack (%wt 损失)	7.6	7.9
	倾点	-51	-48

[0218] 图 17

本发明的结果			
工业油配方			
	ISO VG32 使用本发明	ISO VG32 使用 DS 164	
动力学粘度, 在 100°C (mm ² /S)	6.4	6.3	
动力学粘度, 在 40°C (mm ² /S)	32.0	31.8	
VI	156	155	
倾点 (°C)	-57	-60	
闪点 (°C)	214	216	
梯姆肯负荷 (D2782) 温度 (°C)	38	38	
OK 负荷 (lbs)	80	70	
破坏值 (lbs)	85	75	
四球测试 (D2783)			
校正负荷 (kgf)	72.3	73.3	
烧接点 (kgf)	200	200	
FZG 齿轮测试 (SAE 4978)			
咬接负荷 (g)	11125	10750	
Fzg 负荷阶段	11	11	
赖德齿轮负荷 (lb/in)	4221	4110	
铜条腐蚀 (D130)			
温度 (°C)	100	100	
时间 (小时)	3	3	
分类	1b	1b	

[0219] 表 18

本发明的结果			
在汽轮机油/压缩机油中的性能			
		使用本发明	使用 DS 164
	动力学粘度, 在 100°C (mm ² /S)	4.4	4.4
	动力学粘度, 在 40°C (mm ² /S)	20.0	20.0
	VI	135	134
	倾点 (°C)	-60	<-62
	闪点 (°C)	214	210
	铜条腐蚀 (D130)		
	温度 (°C)	100	100
[0221]	时间 (小时)	3	3
	分类	1a	1a
	防锈性 (D665B) 海水	通过	通过
	反乳化性 (D1401)		
	温度 (°C)	54	54
	油层	40	40
	水层	40	40
	乳液层	0	0
	时间	20	30

[0222] 表 19

[0223]

本发明的结果

一般性质

	<u>本发明</u>	<u>“多供应商” 4 cSt</u>
●粘度, 在 100°C (cSt)	4.0	3.5-4.1
●粘度, 在 40°C (cSt)	18.0	典型为 18.4
●粘度指数	122	典型为 120
●粘度, 在 -40°C (cSt)	2660	最大为 3,000
●倾点, °C	-60	最大为 -54
●NOACK (%wt.损失)	14.7	最大为 16
●闪点	222	最小为 204
●密度	0.820	典型为 0.820

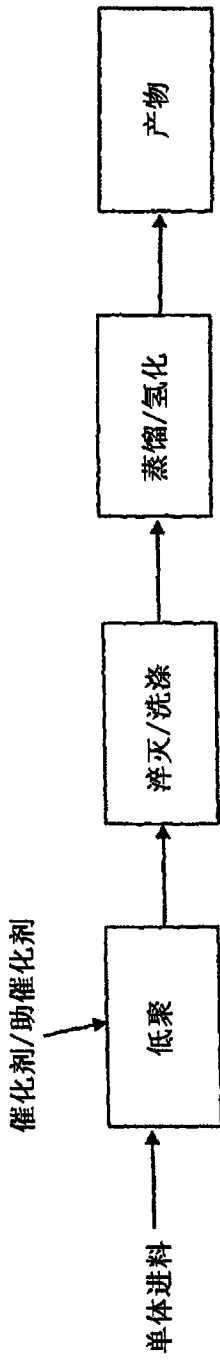


图 1

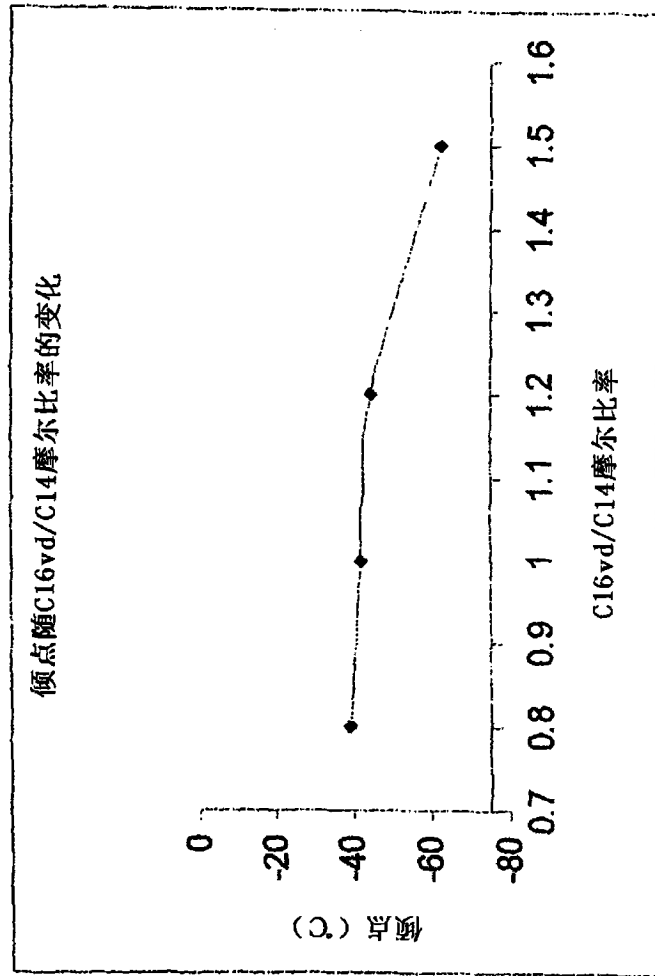


图 2

4 cSt基础油在-40℃的Brookfield粘度

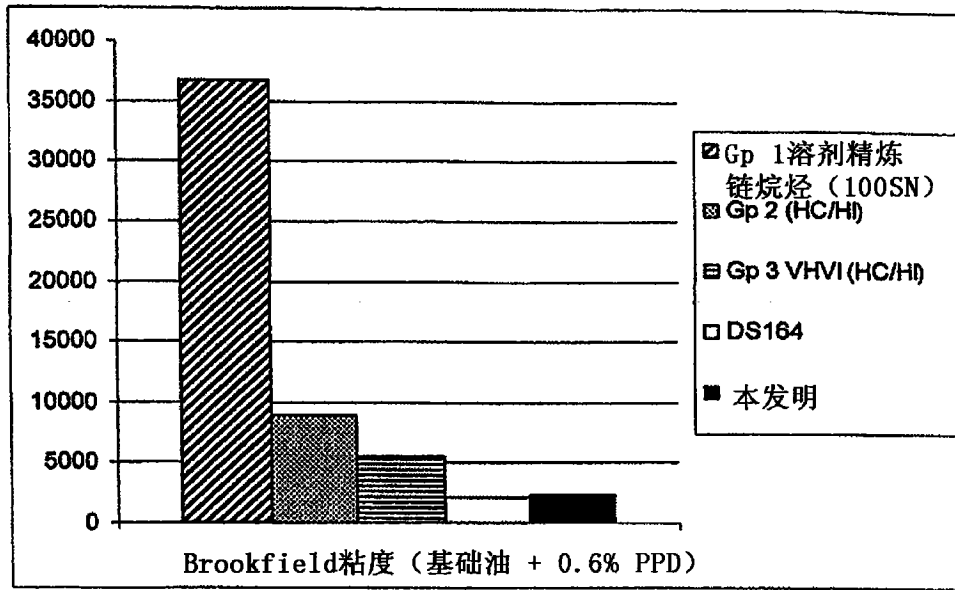


图 3

通过NMR GASPE C13测定的叔碳

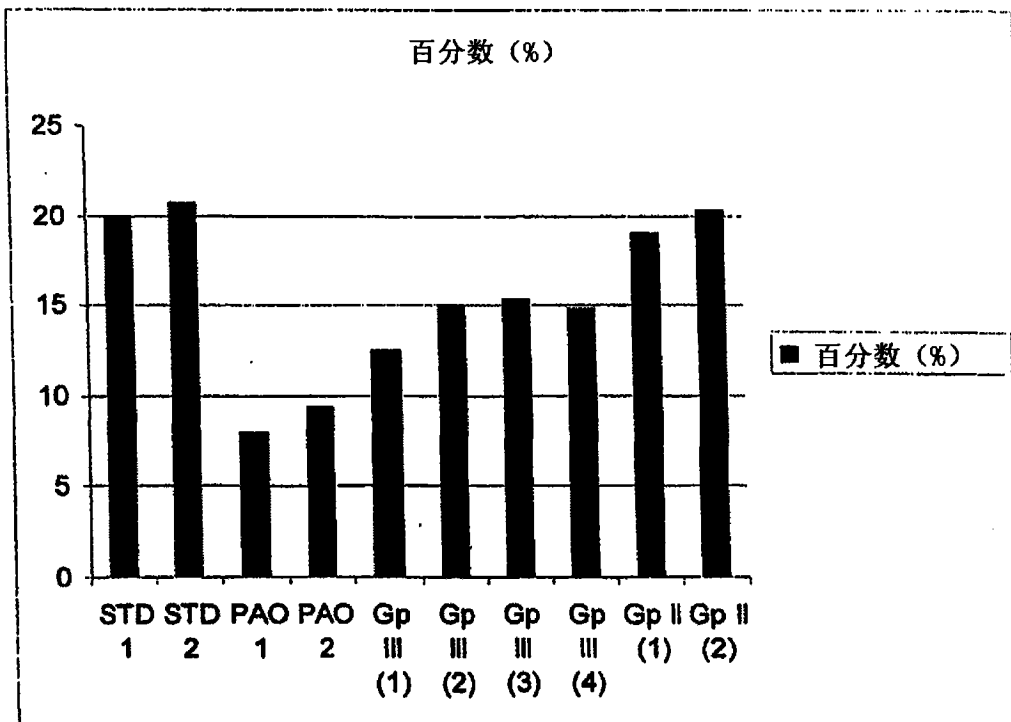


图 4