



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109837130 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 201811430047.6

(22) 申请日 2018.11.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109837130 A

(43) 申请公布日 2019.06.04

(30) 优先权数据

17204463.8 2017.11.29 EP

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 A·J·斯特朗 B·卡托兹

D·J·菲利普斯 A·D·施瓦茨

M·哈特维格 R·贝克尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理人 张蓉珺 李颖

(51) Int.Cl.

C10M 145/18 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102533399 A, 2012.07.04

US 2014011964 A1, 2014.01.09

US 5786308 A, 1998.07.28

CN 1172846 A, 1998.02.11

JP 2003261678 A, 2003.09.19

CN 107502410 A, 2017.12.22

DE 102014203599 A1, 2015.08.27

US 4120804 A, 1978.10.17

US 2006032632 A1, 2006.02.16

EP 2031124 A1, 2009.03.04

CN 1775934 A, 2006.05.24

M.Beck等.polyoxazoline auf

fettchemischer basis..《Die Angewandte  
Makromolekulare Chemie》.1994,217-233.夏延秋等.润滑油极压抗磨添加剂的应用及  
发展预测.《沈阳工业大学学报》.2006, (第03  
期),申巧红等.三类润滑油极压抗磨添加剂的研  
究现状及发展预测.《润滑油》.2016, (第06期),

审查员 马文梅

权利要求书2页 说明书13页

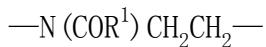
(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

一种润滑油组合物包含主要量的具有润滑粘性的油和基于所述组合物的重量计0.01至25重量%的聚(2-噁唑啉)聚合物。所述聚合物具有重复单元:—N(COR<sup>1</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—,其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至1000之间,如在4至500之间的整数。所述聚合物带有无机或有机亲核聚合终止基团(t),和连接到重复单元的N原子上的引发剂基团(i),所述引发剂基团(i)有效引发直链、支化或环状烃基结构部分的聚合。所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有15至20个碳原子的烯基。

1. 一种润滑组合物, 其包含主要量的具有润滑粘性的油和基于所述组合物的重量计0.01至25重量%的具有下列重复单元的聚(2-噁唑啉)聚合物:



其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至1000之间的整数;

其中所述聚合物带有无机或有机亲核聚合终止基团(t), 和连接到重复单元的N原子上的引发剂基团(i), 所述引发剂基团(i)有效引发直链、支化或环状烃基结构部分的聚合; 且其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有15至20个碳原子的烯基。

2. 根据权利要求1的润滑组合物, 其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至500之间的整数。

3. 根据权利要求1的润滑组合物, 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少20%包含具有15至20个碳原子的烯基。

4. 根据权利要求1的润滑组合物, 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少30%包含具有15至20个碳原子的烯基。

5. 根据权利要求1的润滑组合物, 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少40%包含具有15至20个碳原子的烯基。

6. 根据权利要求1的润滑组合物, 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少50%包含具有15至20个碳原子的烯基。

7. 根据权利要求1至6任一项的润滑组合物, 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有17个碳原子的烯基。

8. 根据权利要求1至6任一项的润滑组合物, 其中基团R<sup>1</sup>包含单不饱和、双不饱和和三不饱和的C<sub>17</sub>烯基的混合物, 所述混合物以单不饱和和双不饱和C<sub>17</sub>烯基为主。

9. 根据权利要求7的润滑组合物, 其中基团R<sup>1</sup>包含单不饱和、双不饱和和三不饱和的C<sub>17</sub>烯基的混合物, 所述混合物以单不饱和和双不饱和C<sub>17</sub>烯基为主。

10. 根据权利要求1至6、9任一项的润滑组合物, 其中基团R<sup>1</sup>获自天然脂肪酸。

11. 根据权利要求10的润滑组合物, 其中天然脂肪酸选自妥尔油脂肪酸和菜籽油脂肪酸。

12. 根据权利要求7的润滑组合物, 其中基团R<sup>1</sup>获自天然脂肪酸。

13. 根据权利要求8的润滑组合物, 其中基团R<sup>1</sup>获自天然脂肪酸。

14. 根据权利要求12或13的润滑组合物, 其中天然脂肪酸选自妥尔油脂肪酸和菜籽油脂肪酸。

15. 根据权利要求1至6、9、11至13任一项的润滑组合物, 其中n在4至400之间。

16. 根据权利要求10的润滑组合物, 其中n在4至400之间。

17. 根据权利要求14的润滑组合物, 其中n在4至400之间。

18. 根据权利要求1至6、9、11至13、16至17任一项的润滑组合物, 其中n在10至300之间。

19. 根据权利要求18的润滑组合物, 其中n在25至300之间。

20. 根据权利要求15的润滑组合物, 其中n在10至300之间。

21. 根据权利要求20的润滑组合物, 其中n在25至300之间。

22. 根据权利要求1至6、9、11至13、16至17、19至21任一项的润滑组合物, 其中所述聚合物是共聚物。

23. 根据权利要求18的润滑组合物,其中所述聚合物是共聚物。

24. 根据权利要求1至6、9、11至13、16至17、19至21、23任一项的润滑组合物,其中所述聚合物具有含三个或更多个臂的星形构造和通过参照在550至600,000g/mol范围内的线性窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标样的凝胶渗透色谱法测得的5,000-500,000g/mol的分子量。

25. 根据权利要求22的润滑组合物,其中所述聚合物具有含三个或更多个臂的星形构造和通过参照在550至600,000g/mol范围内的线性窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标样的凝胶渗透色谱法测得的5,000-500,000g/mol的分子量。

26. 根据权利要求1至6、9、11至13、16至17、19至21、23、25任一项的润滑组合物,其包含不同于所述油溶性聚(2-噁唑啉)聚合物的一种或多种助添加剂,选自一种或多种含磷化合物;氧化抑制剂或抗氧化剂;分散剂;含金属清净剂;抗磨剂;摩擦改进剂和粘度改性剂。

27. 根据权利要求24的润滑组合物,其包含不同于所述油溶性聚(2-噁唑啉)聚合物的一种或多种助添加剂,选自一种或多种含磷化合物;氧化抑制剂或抗氧化剂;分散剂;含金属清净剂;抗磨剂;摩擦改进剂和粘度改性剂。

28. 根据权利要求1至6、9、11至13、16至17、19至21、23、25、27任一项的润滑组合物,其包含至少60重量%或更多的具有润滑粘性的油。

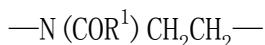
29. 根据权利要求28的润滑组合物,其包含70重量%或更多的具有润滑粘性的油。

30. 根据权利要求26的润滑组合物,其包含至少60重量%或更多的具有润滑粘性的油。

31. 根据权利要求30的润滑组合物,其包含70重量%或更多的具有润滑粘性的油。

32. 一种润滑内燃机曲轴箱的方法,其包括运行该发动机和用权利要求1至27任一项的润滑油组合物润滑所述曲轴箱。

33. 包含具有下列重复单元的聚(2-噁唑啉)聚合物的聚合物添加剂在内燃机的润滑剂中用于在发动机运行中为所述润滑剂提供摩擦减轻性质的用途:



其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至1000之间的整数;

其中所述聚合物带有无机或有机亲核聚合终止基团(t),和直链、支化或环状烃基聚合引发剂基团(i);且

其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有15至20个碳原子的烯基。

34. 根据权利要求33的用途,其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至500之间的整数。

## 润滑油组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于润滑火花点火或压缩点火内燃机的曲轴箱的含有聚合物添加剂的润滑油组合物(润滑剂)。更具体而言,该添加剂是在对润滑剂粘度具有惊人低影响的同时为润滑油提供摩擦改进剂性质的特定聚(2-噁唑啉)。

### 背景技术

[0002] 对改进汽油和柴油机的燃料经济性很感兴趣。这可以经由润滑剂发动机油通过降低散装流体(bulk fluid)的摩擦作用(通过降低油粘度)或改善接触部件的摩擦(通过包含摩擦改进剂添加剂)实现。

[0003] 因此对在低粘度油中具有低摩擦性质的添加剂感兴趣。

[0004] 分散剂粘度改性剂(DVM)添加剂已知提供摩擦改进。基于聚合物技术,本领域中已知的实例是烯烃共聚物(OCP)和甲基丙烯酸酯共聚物。尤其在需要超低粘度润滑流体,如0W-8、0W-16、0W-20的用途中,此类添加剂的问题是它们的高增稠效率。

[0005] 聚(2-噁唑啉)是业内已知的。例如,业内描述了2-噁唑啉的活性阳离子开环聚合,参见Hoogenboom等人,Angew.Chem.Int.Ed 2009,48,7978-7994。US-A-4,120,804描述了使用聚(2-噁唑啉)的短低聚物(重复单元数(n)=2-15)作为分散剂以防止或减少油泥的形成,或中和润滑油中的酸性组分等。聚合引发剂是分子量等于或大于250的聚合材料且该噁唑啉被具有1-18个碳原子的烃基2-取代。没有提到摩擦改进,或润滑剂粘度影响。

### 发明内容

[0006] 发明概述

[0007] 在第一方面中,本发明提供一种润滑组合物,其包含主要量的具有润滑粘性的油和基于所述组合物的重量计0.01至25重量%的具有下列重复单元的聚(2-噁唑啉)聚合物:

[0008]  $-\text{N}(\text{COR}^1)\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0009] 其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至1000之间,如在4至500之间的整数;

[0010] 其中所述聚合物带有无机或有机亲核聚合终止基团(t),和连接到重复单元的N原子上的引发剂基团(i),所述引发剂基团(i)有效引发直链、支化或环状烃基结构部分的聚合;且

[0011] 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有15至20个碳原子的烯基。

[0012] 在第二方面中,本发明提供一种润滑内燃机曲轴箱的方法,其包括运行所述发动机和用曲轴箱润滑剂形式的本发明的第一方面的润滑组合物润滑所述曲轴箱。

[0013] 在第三方面中,本发明提供包含具有下列重复单元的聚(2-噁唑啉)聚合物的聚合物添加剂在内燃机的润滑剂中用于在发动机运行中为所述润滑剂提供摩擦减轻性质的用途:

[0014]  $-\text{N}(\text{COR}^1)\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0015] 其中所述聚合物中的重复单元数(n)是在4至1000之间,如在4至500之间的整数;

[0016] 其中所述聚合物带有无机或有机亲核聚合终止基团 (t) , 和有效引发直链、支化或环状烃基结构部分的聚合的引发剂基团 (i) ;且

[0017] 其中所述聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有15至20个碳原子的烯基。

[0018] 本发明的聚(2-噁唑啉)可通过2-噁唑啉的活性阳离子开环聚合制造并可以以均聚物、星形聚合物或共聚物的形式制造。

[0019] 制造所述均聚物和星形聚合物的一般方法包括使2-取代噁唑啉与用于提供一个聚合分支 (polymeric limb) (如在均聚物中) 或用于提供来自中心来源的多个 (例如四个) 聚合分支 (如在星形聚合物中) 的引发剂聚合。

[0020] 制造所述嵌段共聚物的一般方法包括使第一2-取代-2-噁唑啉单体与引发剂聚合以制造第一聚合嵌段,然后与第二2-取代-2-噁唑啉单体聚合以制造第二聚合嵌段。如果需要,可提供进一步的嵌段。

[0021] 在本说明书中提供这些方法的实例。

## 具体实施方式

[0022] 发明详述

[0023] 定义

[0024] 在本说明书中,如果使用下列词语和措辞,其具有下文给出的含义:

[0025] “活性成分”或“(a.i.)”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂材料;

[0026] “包含”或任何同源词指定所述要素、步骤或整数或组分的存在,但不排除存在或添加一个或多个其它要素、步骤、整数、组分或其群组。措辞“由...构成”或“基本由...构成”或同源词可能涵盖在“包含”或任何同源词内。措辞“基本由...构成”允许包括不会实质影响其适用的组合物的特征的物质。措辞“由...构成”或同源词是指只存在该措辞提及的指定要素、步骤、整数、组分或其群组;

[0027] 本文所用的“油溶性”或“油分散性”或同源术语不一定是指该化合物或添加剂在所有比例下都可溶、可溶解、可混溶或可悬浮在油中。但是,这些是指它们例如在足以在该油的使用环境中发挥其预期作用的程度上可溶或可稳定分散在油中。此外,如果需要,其它添加剂的额外掺入也可能允许掺入更高量的特定添加剂;

[0028] 关于添加剂的“无灰”是指该添加剂不包括金属;

[0029] 关于添加剂的“含灰分”是指该添加剂包括金属;

[0030] “主要量”是指超过组合物或混合物的50质量%;

[0031] “次要量”是指组合物或混合物的50质量%或更少;

[0032] 关于添加剂的“有效量”是指有效提供所需技术效果的这种添加剂在该组合物(例如添加剂浓缩物)中的量;

[0033] “ppm”是指基于该组合物的总质量计百万分之质量份数;

[0034] 组合物或添加剂组分的“金属含量”,例如该添加剂浓缩物的钼含量或总金属含量(即所有独立金属含量的总和)通过ASTM D5185测得;

[0035] 关于添加剂组分或组合物的“TBN”是指通过ASTM D2896测得的总碱值 (mg KOH/g) ;

[0036] “KV<sub>100</sub>”是指通过ASTM D445测得的在100°C下的运动粘度;

- [0037] HTHS是指通过-CEC-L-36-A-90测得的在150°C下的高温高剪切。
- [0038] “磷含量”通过ASTM D5185测得；
- [0039] “硫含量”通过ASTM D2622测得；
- [0040] “硫酸盐灰分含量”通过ASTM D874测得；
- [0041]  $M_n$ 是指通过参照在550至600,000g/mol范围内的线性窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标样的凝胶渗透色谱法测得的数均分子量；
- [0042]  $M_w$ 是指通过参照在550至600,000g/mol范围内的线性窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标样的凝胶渗透色谱法测得的重均分子量；
- [0043] “分散度”是指 $M_w/M_n$ (标作**D**)
- [0044] 还要理解的是,所用各种组分(基本的以及最佳的和常规的)可能在配制、储存和使用条件下反应,本发明也提供通过任何这样的反应可获得或已获得的产物。
- [0045] 此外,要理解的是,本文列出的量、范围或比率的任何上限和下限可以独立地组合。
- [0046] 聚(2-噁唑啉)
- [0047] 本发明的聚(2-噁唑啉)可以是均聚物,即仅含一种类型的重复单元的聚合物,或它们可以是共聚物,即衍生自多于一种类型的单体的聚合物。
- [0048] 作为共聚物的实例,可以提到在聚合遵循已知的统计规则,例如Bernouillian统计学或Markovian统计学时形成的统计共聚物。其中在聚合物链中的任何特定点找到特定类型的单体残基的概率不依赖于周围单体的类型的统计聚合物可以被称作无规共聚物。统计和无规共聚物可有别于更有序的聚合物类型,如交替共聚物、周期共聚物和嵌段共聚物。
- [0049] 嵌段共聚物,即其中两个或更多个聚合物(例如均聚物)亚单元通过共价键连接(例如作为二嵌段或三嵌段),在本发明中值得注意。
- [0050] 也值得注意的是文化和超文化聚合物,特别是星形聚合物,其中几个(三个或更多个)线性聚合物链(或“臂”)共价键合到中心核上。
- [0051] 在上述“发明背景”中已经论述了聚(2-噁唑啉)和它们的制备。在它们的制备中,任何阳离子物类都能够引发2-噁唑啉的聚合。实例包括 $H^+$ (来自HCl或其它酸); $R^+$ (例如来自烷基卤,如RI或RBr);和金属阳离子和盐(例如 $Zr^{4+}$ )。任何亲核物类都能够终止该聚合(例如来自大气水的 $OH^-$ 、 $OTs^-$ (甲苯磺酸根)、 $H_2NR$ 、 $HSR$ )。其它合适的引发剂基团(i)和终止基团(t)是本领域技术人员已知的。
- [0052] 优选的引发剂基团(i)包括 $H^+$ ;阳离子烷基,如 $Me^+$ 、丙基 $^+$ 和更高级类似物;阳离子烯基,如丙烯基 $^+$ 和更高级类似物;阳离子炔基(alkylenyl),如炔丙基 $^+$ 和更高级类似物;金属阳离子和其它无机阳离子。特别优选作为引发剂基团(i)的是阳离子烷基、烯基或炔基(alkylenyl),尤其是 $Me^+$ 。
- [0053] 优选的终止基团(t)包括 $OTs^-$ (甲苯磺酸根)和 $OH^-$ 。
- [0054] 在一个特别优选的实施方案中,聚(2-噁唑啉)在甲苯磺酸甲酯或甲苯磺酸炔丙酯存在下制备以使引发剂基团(i)和终止基团(t)由同一分子提供。
- [0055] 优选地,n在4至400,优选10至400,更优选10至300,例如25至300之间。
- [0056] 通常,较高聚合度是优选的,尽管500可能是n的优选上限。也可能优选在 $R^1$ 中存在杂原子(如N、O、S、P、B、Si、F、Cl、Br、I)。如上文论述,术语“烃基”在用于 $R^1$ 时允许存在有限

数量的杂原子,因此不限于仅含碳和氢的基团。

[0057] 当需要星形构造时,该聚合物材料可通过a) 使用多官能引发剂; b) 交联; 或c) 使用多官能终止剂或偶联制备。

[0058] 在一个实施方案中,该聚合物具有含三个或更多个臂的星形构造和10,000-500,000g/mol的分子量。

[0059] 在本说明书中,分子量通过参照在550至600,000g/mol范围内的线性窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标样的凝胶渗透色谱法测得。

[0060] 优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少10%包含具有15至20个碳原子的烯基。更优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少20%或30%或40%或50%包含具有15至20个碳原子的烯基。最优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少60%或70%包含具有15至20个碳原子的烯基。

[0061] 优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少5%包含具有17个碳原子的烯基。更优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少10%或20%或30%或40%或50%或60%包含具有17个碳原子的烯基。再更优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少70%包含具有17个碳原子的烯基。

[0062] 在优选实施方案中,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少50%包含单不饱和、双不饱和或三不饱和的C<sub>17</sub>烯基或它们的任何混合物。更优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少60%包含单不饱和、双不饱和或三不饱和的C<sub>17</sub>烯基或它们的任何混合物。再更优选地,该聚合物中的基团R<sup>1</sup>总数的至少70%包含单不饱和、双不饱和或三不饱和的C<sub>17</sub>烯基或它们的任何混合物。

[0063] 在特别优选的实施方案中,基团R<sup>1</sup>包含单不饱和、双不饱和或三不饱和的C<sub>17</sub>烯基的混合物,该混合物以单不饱和和双不饱和C<sub>17</sub>烯基为主。这样的混合物可包含少量的更小和更长的分子。

[0064] 基团R<sup>1</sup>的混合物的合适来源包括天然脂肪酸,如妥尔油脂肪酸(TOFA)和菜籽油脂脂肪酸。其它合适的来源是本领域技术人员已知的。

#### [0065] 润滑油组合物

[0066] 本发明的润滑油组合物可以是适合用作机动车发动机油的润滑剂,其包含主要量的具有润滑粘性的油和次要量的性能增强添加剂,包括该聚合物。该润滑组合物也可以是用于与具有润滑粘性的油掺合以制造最终润滑剂的添加剂浓缩物的形式。

[0067] 本发明的润滑油组合物含有基于该组合物的重量计0.01至25重量%的该油溶性聚(2-噁唑啉)聚合物,更优选基于该组合物的重量计0.01至10,例如最多0.5、1、2、3、4或5重量%。当为添加剂浓缩物形式时,该油溶性聚(2-噁唑啉)聚合物通常以基于该组合物的重量计的30至50重量%的量存在于具有润滑粘性的油中。

[0068] 该具有润滑粘性的油(有时被称作“基础油料”或“基础油”)是润滑剂的主要液体成分,将添加剂和可能的其它油掺入其中以例如制造最终润滑剂(或润滑剂组合物)。可用于制造添加剂浓缩物以及用于由其制造润滑油组合物的基础油可选自天然油(植物、动物或矿物)和合成润滑油及其混合物。

[0069] 本发明中的基础油料和基础油的定义与在American Petroleum Institute (API)出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”, Industry Services

Department, 第十四版, 1996年12月, 附录1, 1998年12月中发现的相同, 其将基础油料如下分类:

[0070] a) 使用表E-1中规定的试验方法, 第I类基础油料含有少于90%饱和物和/或多于0.03%硫并具有大于或等于80且小于120的粘度指数。

[0071] b) 使用表E-1中规定的试验方法, 第II类基础油料含有大于或等于90%饱和物和小于或等于0.03%硫并具有大于或等于80且小于120的粘度指数。

[0072] c) 使用表E-1中规定的试验方法, 第III类基础油料含有大于或等于90%饱和物和小于或等于0.03%硫并具有大于或等于120的粘度指数。

[0073] d) 第IV类基础油料是聚 $\alpha$ 烯烃 (PAO)。

[0074] e) 第V类基础油料包括不包含在第I、II、III或IV类中的所有其它基础油料。

[0075] 通常, 该基础油料具有优选3-12, 更优选4-10, 最优选4.5-8mm<sup>2</sup>/s的在100°C下的粘度。

[0076] 表E-1: 基础油料分析方法

性质	试验方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

[0078] 优选地, 基于具有润滑粘性的油的总质量计, 该具有润滑粘性的油包含大于或等于10, 更优选大于或等于20, 再更优选大于或等于25, 再更优选大于或等于30, 再更优选大于或等于40, 再更优选大于或等于45质量%的第II类或第III类基础油料。再更优选地, 基于具有润滑粘性的油的总质量计, 该具有润滑粘性的油包含大于50, 优选大于或等于60, 更优选大于或等于70, 再更优选大于或等于80, 再更优选大于或等于90质量%的第II类或第III类基础油料。最优选地, 该具有润滑粘性的油基本由第II类和/或第III类基础油料构成。在一些实施方案中, 该具有润滑粘性的油仅由第II类和/或第III类基础油料构成。在后一情况下, 公认的是, 该润滑油组合物中包括的添加剂可包含不是第II类或第III类基础油料的载体油。

[0079] 如下详述该润滑油组合物中可包括的其它具有润滑粘性的油:

[0080] 天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油和猪油)、液体石油和加氢精制的、溶剂处理的链烷型、环烷型和混合链烷-环烷型矿物润滑油。衍生自煤或页岩的具有润滑粘性的油也是可用的基础油。

[0081] 合成润滑油包括烃油, 如聚合和互聚烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)); 烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯); 聚酚(例如联苯、三联苯、烷基化聚酚); 和烷基化二苯醚和烷基化二苯硫以及它们的衍生物、类似物和同系物。

[0082] 另一类合适的合成润滑油包含二羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和链烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基

丙二酸、链烯基丙二酸)与各种醇(例如丁基醇、己基醇、十二烷基醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇)的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二廿烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯、和通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四乙二醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0083] 可用作合成油的酯还包括由C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>单羧酸和多元醇和多元醇醚(如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇)制成的那些。

[0084] 在本发明的组合物中可以使用未精制、精制和再精制的油。未精制油是直接获自天然或合成来源的未经进一步提纯处理的那些。例如，直接获自干馏操作的页岩油、直接获自蒸馏的石油或直接获自酯化工艺且不经进一步处理即使用的酯油是未精制油。精制油与未精制油类似，只是它们已在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性质。许多这样的提纯技术是本领域技术人员已知的，如蒸馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗透。通过对已付诸使用的精制油施加与用于获得精制油的工艺类似的工艺，获得再精制油。这样的再精制油也被称作再生油或再加工油，并通常另外通过用于处理废添加剂和油裂解产物的技术加工。

[0085] 基础油的其它实例是天然气合成油类(gas-to-liquid) (“GTL”) 基础油，即该基础油可以是衍生自由含H<sub>2</sub>和CO的合成气使用费托催化剂制成的费托合成烃的油。这些烃通常要求进一步加工才可用作基础油。例如，它们可通过本领域已知的方法加氢异构化；加氢裂化和加氢异构化；脱蜡；或加氢异构化和脱蜡。

[0086] 该具有润滑粘性的油还可包含第I类、第IV类或第V类基础油料或上述基础油料的基础油掺合物。

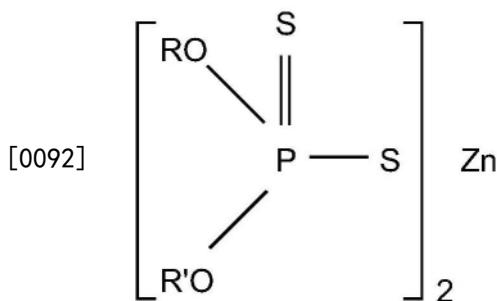
[0087] 本发明的润滑组合物优选包含基于该组合物的重量计至少60重量%，例如70重量%或更多的具有润滑粘性的油。

[0088] 助添加剂

[0089] 本发明的所有方面的润滑油组合物可进一步包含一种或多种含磷化合物；氧化抑制剂或抗氧化剂；分散剂；金属清净剂；抗磨剂；摩擦改进剂、粘度改性剂和其它助添加剂，条件是它们不同于该油溶性聚(2-噁唑啉)聚合物。下面更详细论述这些。

[0090] 合适的含磷化合物包括通常用作抗磨剂和抗氧化剂的二烃基二硫代磷酸金属盐。该金属优选是锌，但可以是碱金属或碱土金属，或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐最常以基于润滑油组合物总重量计的0.1至10，优选0.2至2质量%的量用在润滑油中。它们可根据已知技术通过首先形成二烃基二硫代磷酸(DDPA) (通常通过一种或多种醇或酚与P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>反应)，然后用锌化合物中和所形成的DDPA来制备。例如，可通过使伯醇和仲醇的混合物反应制造二硫代磷酸。或者，可以制备多种二硫代磷酸，其中一种上的烃基在性质上完全是仲烃基，其它上的烃基在性质上完全是伯烃基。为了制造锌盐，可以使用任何碱性或中性锌化合物，但最常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。商业添加剂通常由于在中和反应中使用过量碱性锌化合物而含有过量锌。

[0091] 优选的二烃基二硫代磷酸锌是二烃基二硫代磷酸的油溶性盐并可以由下式表示：



[0093] 其中R和R'可以是含有1至18, 优选2至12个碳原子的相同或不同的烃基, 并包括如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团之类的基团。特别优选作为R和R'基团的是含有2至8个碳原子的烷基。因此, 该基团可以是例如乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、正己基、异己基、正辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、苯基、丁基苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为了获得油溶性, 二硫代磷酸中的碳原子总数(即R和R')通常为5或更大。二烃基二硫代磷酸锌(ZDDP)因此可包括二烷基二硫代磷酸锌。本发明的润滑油组合物合适地可具有不大于大约0.08质量% (800ppm)的磷含量。优选地, 在本发明的实践中, ZDDP以接近或等于最大容许量的量, 优选以提供在磷的最大容许量的100ppm内的磷含量的量使用。因此, 可用于本发明的实践的润滑油组合物优选含有引入以润滑油组合物总质量为基础计的0.01至0.08质量%磷, 如0.04至0.08质量%磷, 优选0.05至0.08质量%磷的量的ZDDP或其它锌-磷化合物。

[0094] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低矿物油在使用中劣化的趋势。氧化劣化可表现为润滑剂中的油泥、金属表面上的漆状沉积物和粘度升高。此类氧化抑制剂包括受阻酚、具有优选C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性酚盐和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃或酯、亚磷酯(phosphorous esters)、金属硫代氨基甲酸盐、如美国专利No.4,867,890中所述的油溶性铜化合物, 和含钼化合物。

[0095] 具有至少两个直接连接到氮上的芳基的芳胺构成另一类常用于抗氧化的化合物。具有至少两个直接连接到一个胺氮上的芳基的典型油溶性芳胺含有6至16个碳原子。该胺可能含有多于两个芳基。具有总共至少三个芳基的化合物——其中两个芳基通过共价键或通过原子或基团(例如氧或硫原子或-CO-、-SO<sub>2</sub>-或亚烷基)连接, 两个直接连接到一个胺氮上——也被视为具有至少两个直接连接到氮上的芳基的芳胺。芳环通常被一个或多个选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氨基、羟基和硝基的取代基取代。具有至少两个直接连接到一个胺氮上的芳基的任何这样的油溶性芳胺的量优选不应超过0.4质量%。

[0096] 分散剂的主要功能是使固体和液体污染物保持悬浮由此钝化它们并在减少油泥沉积的同时减少发动机沉积物的添加剂。例如, 分散剂使来自在润滑剂使用过程中的氧化的油溶性物质保持悬浮, 由此防止油泥絮凝和沉淀或沉积在发动机的金属部件上。

[0097] 分散剂在本发明中优选如上文提到是“无灰”的, 即在燃烧时基本不形成灰分的非金属有机材料, 而非含金属并因此形成灰分的材料。它们包含具有极性头的长烃链, 极性源自包含例如O、P或N原子。该烃是具有例如40至500个碳原子的提供油溶性的亲油基团。因此, 无灰分散剂可包含油溶性聚合骨架。

[0098] 一类优选的烯烃聚合物由聚丁烯构成, 尤其是聚异丁烯(PIB)或聚正丁烯, 例如可通过C<sub>4</sub>炼油厂料流的聚合制成的聚异丁烯(PIB)或聚正丁烯。

[0099] 分散剂包括例如长链烃取代的羧酸的衍生物,例如高分子量烃基取代的琥珀酸的衍生物。一类值得注意的分散剂由烃取代的琥珀酰亚胺构成,该烃取代的琥珀酰亚胺例如通过使上述酸(或衍生物)与含氮化合物(有利地为多亚烷基多胺,如多亚乙基多胺)反应制成。特别优选的是多亚烷基多胺与链烯基琥珀酸酐的反应产物,例如在US-A-3,202,678;-3,154,560;-3,172,892;-3,024,195;-3,024,237、-3,219,666;和-3,216,936中所述,其可以后处理以改进它们的性质,如硼化(如US-A-3,087,936和-3,254,025中所述)、氟化或氧化(oxylated)。例如,可以通过用选自氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸酯的硼化合物处理含酰基氮的分散剂实现硼化。

[0100] 优选地,如果存在分散剂,其是衍生自具有1000至3000,优选1500至2500的数均分子量和中等官能度的聚异丁烯的琥珀酰亚胺分散剂。琥珀酰亚胺优选衍生自高反应性聚异丁烯。

[0101] 可用的分散剂类型的另一实例是例如EP-A-2 090 642中所述的连接的(linked)芳族化合物。

[0102] 清净剂是减少发动机中的活塞沉积物(例如高温清漆和亮漆沉积物)形成的添加剂;其通常具有酸中和性质并能使细碎固体保持悬浮。大多数清净剂基于金属“皂”,即酸性有机化合物的金属盐。

[0103] 清净剂通常包含极性头和长疏水尾,极性头包含酸性有机化合物的金属盐。该盐可含有基本化学计算量的金属,此时它们通常被描述为正盐或中性盐并通常具有0至80的在100%活性质量下的总碱值或TBN(可通过ASTM D2896测得)。可通过过量金属化合物(如氧化物或氢氧化物)与酸性气体(如二氧化碳)的反应掺入大量金属碱。

[0104] 所得高碱性清净剂包含作为金属碱(例如碳酸盐)胶束的外层的中和的清净剂。此类高碱性清净剂可具有150或更高,通常200至500或更高的在100%活性质量下的TBN。

[0105] 合适地,可用的清净剂包括金属(特别是碱金属或碱土金属,例如Na、K、Li、Ca和Mg)的油溶性的中性和高碱性磷酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐和其它油溶性羧酸盐。最常用的金属是Ca和Mg,两者可都存在于润滑组合物中所用的清净剂中,以及Ca和/或Mg与Na的混合物。清净剂可以各种组合使用。

[0106] 可以将附加添加剂并入本发明的组合物中以能够满足特定性能要求。可包括在本发明的润滑油组合物中的此类添加剂的实例是金属防锈剂、粘度指数改进剂、缓蚀剂、氧化抑制剂、其它摩擦改进剂、防沫剂、抗磨剂和倾点下降剂。下面更详细论述其中一些。

[0107] 也可包含与最终油的其它成分相容的摩擦改进剂和燃料经济剂。此类材料的实例包括高级脂肪酸的甘油单酯,例如单油酸甘油酯;长链聚羧酸与二醇的酯,例如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯;和烷氧基化烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺,例如乙氧基化牛脂胺和乙氧基化牛脂醚胺。

[0108] 其它已知的摩擦改进剂包含油溶性有机钼化合物。此类有机钼摩擦改进剂还为润滑油组合物提供抗氧化和抗磨益处。此类油溶性有机钼化合物的实例包括二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐(dithiophosphinates)、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等,及其混合物。特别优选的是二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼。

[0109] 另外,该钼化合物可以是酸性钼化合物。这些化合物通过ASTM试验D-664或D-2896

滴定程序测得的那样与碱性氮化合物反应并且通常是六价的。包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其它碱金属钼酸盐和其它钼盐,例如钼酸氢钠、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。

[0110] 本发明的组合物中可用的钼化合物包括式 $\text{Mo}(\text{R''OCS}_2)_4$ 和 $\text{Mo}(\text{R''SCS}_2)_4$ 的有机钼化合物,其中R''是选自通常具有1至30个碳原子,优选2至12个碳原子的烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基的有机基团,最优选是具有2至12个碳原子的烷基。尤其优选的是钼的二烷基二硫代氨基甲酸盐。

[0111] 本发明的润滑组合物中可用的另一类有机钼化合物是三核钼化合物,尤其是式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些及其混合物,其中L是独立选择的配体,其具有碳原子数足以使该化合物可溶或可分散在油中的有机基团,n是1至4,k在4至7变化,Q选自中性给电子化合物,如水、胺、醇、膦和醚,且z为0至5并包括非化学计量值。在所有配体有机基团中应存在至少21个碳原子,如至少25、至少30或至少35个碳原子。

[0112] 本发明的所有方面中可用的润滑油组合物优选含有至少10ppm、至少30ppm、至少40ppm,更优选至少50ppm钼。合适地,本发明的所有方面中可用的润滑油组合物含有不多于1000ppm、不多于750ppm或不多于500ppm钼。本发明的所有方面中可用的润滑油组合物优选含有10至1000,如30至750或40至500ppm钼(作为钼原子测量)。

[0113] 通过在其中掺入某些充当粘度改性剂(VM)或粘度指数改进剂(VII)的聚合物材料提高或改进基础油料的粘度指数。通常,可用作粘度改性剂的聚合物材料是具有5,000至250,000,优选15,000至200,000,更优选20,000至150,000的数均分子量(Mn)的那些。这些粘度改性剂可以用接枝材料(例如马来酸酐)接枝,并且接枝后的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应,以形成多功能粘度改性剂(分散剂-粘度改性剂)。

[0114] 用二烯烃制成的聚合物含有烯属不饱和,并优选将此类聚合物氢化。当该聚合物氢化时,可以使用现有技术中已知的任何技术实现氢化。例如,可以使用如例如美国专利Nos.3,113,986和3,700,633中教导的方法实现氢化以转化(饱和)烯属和芳族不饱和,或可以如例如美国专利Nos.3,634,595;3,670,054;3,700,633和Re 27,145中所教导选择性实现氢化以在几乎或完全不转化芳族不饱和的同时转化显著部分的烯属不饱和。任何这些方法也可用于氢化仅含烯属不饱和并且不含芳族不饱和的聚合物。

[0115] 倾点下降剂(PPD),也称作润滑油流动改进剂(LOFIs)降低润滑油可流动的最低温度。与VM相比,LOFIs通常具有较低的数均分子量。类似于VM,LOFIs可以用接枝材料,例如马来酸酐接枝,并且接枝后的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应,以形成多功能添加剂。

[0116] 在本发明中,可能必须包括保持该掺合物的粘度稳定性的添加剂。因此,尽管含极性基团的添加剂在预混阶段实现适当低的粘度,但已经观察到,一些组合物在长期储存时粘度升高。有效控制这种粘度升高的添加剂包括在如上文公开的无灰分散剂的制备中使用的通过与单-或二羧酸或酐的反应官能化的长链烃。

[0117] 当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时,各添加剂通常以能使该添加剂提供其所需功能的量掺入基础油中。下面列举在用于曲轴箱润滑剂时此类添加剂的代表性有效量。列举的所有值(除清净剂值外,因为清净剂以在油中的胶体分散剂的形式使用)作为活性成分质量%(A.I.)表示。

[0118]

添加剂	质量% (宽)	质量% (优选)
分散剂	0.1-20	1-8
金属清净剂	0.1-15	0.2-9
缓蚀剂	0-5	0-1.5
金属二烃基二硫代磷酸盐	0.1-6	0.1-4
抗氧化剂	0-5	0.01-2.5
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
防沫剂	0-5	0.001-0.15
辅助抗磨剂	0-1.0	0-0.5
摩擦改进剂	0-5	0-1.5
粘度改性剂	0.01-10	0.25-3
基础油料	余量	余量

[0119] 优选地,该全配方润滑油组合物(具有润滑粘性的油+所有添加剂)的Noack挥发性不大于18,如不大于14,优选不大于10质量%。可用于本发明的实践的润滑油组合物可具有0.5至2.0,如0.7至1.4,优选0.6至1.2质量%的总硫酸盐灰分含量。

[0120] 可能希望(尽管不是必须)制备一种或多种包含添加剂的添加剂浓缩物(浓缩物有时被称作添加剂套装),由此可以将几种添加剂同时添加到该油中以形成润滑油组合物。

[0121] 实施例

[0122] 现在特别在下列非限制性实施例中描述本发明。

[0123] 均聚物结构为



[0125] 其中(i)=Me且(t)=甲苯磺酸根。各基团R<sup>1</sup>带有对各取代基的碳链长度合适的氢原子数‘x’。

[0126] 聚合物的合成

[0127] 菜籽脂肪酸衍生的2-噁唑啉(FA0x<sup>5</sup>) (n eq.) (该脂肪酸具有多于40%的具有不饱和C<sub>16</sub>至C<sub>18</sub>基团的分子(相当于所得聚合物中多于40%的基团R<sup>1</sup>不饱和并具有15至17个碳原子));和甲苯磺酸甲酯(1.00eq.)在100℃下加热1小时,然后将温度提高到120℃并搅拌直至NMR显示原材料定量转化(1至3h)。该黄色固体以获得时的状态不经进一步提纯使用。

[0128] 制备四种不同分子量的聚合物,如下表征。

聚合物 实施例	FAOx 的量 <sup>5</sup>	MeOTs 的量	n	$M_n$ <sup>a</sup> GPC	D
[0129]	<b>P1</b>  <b>5.66 g,</b> <b>18.5 mmol</b>	<b>86.1 mg,</b> <b>462 <math>\mu</math>mol</b>	<b>28</b>	<b>9000</b>	<b>2.00</b>
	<b>P2</b>  <b>4.45 g,</b> <b>14.5 mmol</b>	<b>44.4 mg,</b> <b>242 <math>\mu</math>mol</b>	<b>37</b>	<b>12 000</b>	<b>3.27</b>
	<b>P3</b>  <b>4.45 g,</b> <b>14.5 mmol</b>	<b>33.9 mg,</b> <b>182 <math>\mu</math>mol</b>	<b>46</b>	<b>15 000</b>	<b>3.21</b>
	<b>P4</b>  <b>3.90 g,</b> <b>12.7 mmol</b>	<b>23.7 mg,</b> <b>127 <math>\mu</math>mol</b>	<b>93</b>	<b>30 000</b>	<b>1.73</b>

[0130] <sup>a</sup>于在含5mM  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ 的DMF中运行并配有折光指数检测器和可变波长检测器、2PLgel 5 $\mu$ m mixed-C柱(300×7.5mm)、PLgel 5mm保护柱(50×7.5mm)和自动取样器的Agilent 1260infinity系统上进行凝胶渗透色谱法(GPC)测量。该仪器用在550至600,000g/mol范围内的线性窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标样校准。所有样品在分析前用0.2 $\mu$ m Nylon 66过滤器过滤。

[0131] 试验

[0132] 各上述聚合物在一个或多个下列试验中在以0.91重量%浓度分散在API第I类基础油(SN150FAW)中时测试。

[0133] 摩擦系数:MTM(mini牵引机),PCS Instruments供应

[0134] 试验概况(test profile)由在一定温度范围内的九步骤、交替牵引和Stribeck曲线构成:

步骤No.	步骤类型	温度(°C)
1	牵引	40
2	牵引	60
3	Stribeck	60
4	牵引	80
5	Stribeck	80
6	牵引	100
7	Stribeck	100
8	牵引	135
9	Stribeck	135

[0136] 试验参数如下:

参数描述 (单位)	值
载荷(N)	30
Strubeck 步骤速度范围(mm/s)	2000 – 20
Strubeck 步骤 Slide-toRoll 比 (%)	50
牵引步骤 SRR 范围(%)	0 – 60
牵引步骤滚动速度(mm/s)	1000
试验持续时间(min)	52
圆盘轨道半径(mm)	21.05
试样钢号	AISI 52100
球直径(mm)	19

[0137]	圆盘直径(mm)	46
--------	----------	----

[0139] 在随机试验中独立重复两次或三次并将结果平均化。

[0140] 粘度测定

[0141] • 用于粘度测定的聚合物浓度 = 在与上文所用相同的API第I类基础油(SN150FAW)中1wt%。

[0142] • 在150°C下的HTHS(高温高剪切)粘度-CEC-L-36-90

[0143] 结果

实施例	HTHS	平均摩擦系数 <sup>a</sup>
Comp.1 <sup>b</sup>	2.62	0.043
P1 (MHI447-2)	1.89	0.050
P2 (MHI454-I)	未测试	0.050
P3 (MHI454-I)	未测试	0.059
P4 (MHI455)	1.94	0.062
基础油	1.80	0.081

[0145] <sup>a</sup>在Strubeck曲线区域中由20.01mms<sup>-1</sup>的平均滚动速度计算平均摩擦系数

[0146] <sup>b</sup>Comp.1是使用市售烯烃共聚物分散剂粘度改性剂:HiTec 5777的对比试验

[0147] 结果表明本发明的实施例(P1-P4)与不存在聚(2-噁唑啉)的基础油试验相比表现出摩擦益处;它们的摩擦性能与商业添加剂相当;并且显著地,在给定聚合物处理率下,它们的HTHS粘度低于商业添加剂。

[0148] 可溶性测试

实施例	可溶@25°C <sup>a</sup>	可溶@70°C <sup>a</sup>	可溶@100°C <sup>a</sup>
P1	是	是	是

[0150] <sup>a</sup>通过视觉检查在第III类基础油料(Yubase 4)中含有2.5重量%该材料的溶液测

定可溶性。

[0151] 结果表明本发明的实施例 (P1) 在代表润滑油在工作时经受的温度的温度下可溶于基础油。