



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1576359 B

(45) 授权公告日 2010.07.28

(21) 申请号 200410062317.4

审查员 王勤耕

(22) 申请日 2004.07.01

(30) 优先权数据

10/611,231 2003.07.01 US

(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 S·布里格斯 邱擎

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 黄革生

(51) Int. Cl.

C08F 236/06 (2006.01)

C08F 236/08 (2006.01)

C10M 143/12 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4073737 A, 1978.02.14, 说明书全文.

US 3795615 A, 1974.03.05, 说明书全文.

US 4156673 A, 1979.05.29, 说明书全文.

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

用于润滑油的粘度指数改进剂

(57) 摘要

适合被用作润滑油组合物粘度指数改进剂的聚合物,其为至少一种至少部分加氢的异戊二烯和丁二烯的线形或星形无规共聚物,其中至少 70 重量%丁二烯被作为 1,4 单元引入聚合物并且共聚物中异戊二烯加成产物与丁二烯加成产物的重量比为约 90 : 10 到约 70 : 30。

1. 适合被用作润滑油组合物粘度指数改进剂的聚合物,所述聚合物包含至少一种至少部分加氢的异戊二烯和丁二烯的星形无规共聚物,其中至少 70 重量%丁二烯被作为 1,4 单元引入聚合物并且所述共聚物中异戊二烯加成产物与丁二烯加成产物的重量比为 90 : 10 到 70 : 30。
2. 根据权利要求 1 的聚合物,其中所述重量比为 85 : 15 到 75 : 25。
3. 根据权利要求 2 的聚合物,其中所述重量比为 85 : 15 到 80 : 20。
4. 根据权利要求 1 的聚合物,其中所述星形聚合物具有 4 到 25 条臂,并且每一条臂的分子量为 10,000 到 300,000。
5. 根据权利要求 4 的聚合物,其中所述星形聚合物具有 15 到 20 条臂,并且每一条臂的分子量为 60,000 到 140,000。
6. 根据权利要求 5 的聚合物,其中所述聚合物的分子量为 450,000 到 800,000。
7. 根据权利要求 1 的聚合物,其中至少 90 重量%的丁二烯被作为 1,4 单元引入聚合物。
8. 根据权利要求 1 的聚合物,其中至少 90 重量%的异戊二烯被作为 1,4 单元引入聚合物。
9. 根据权利要求 1 的聚合物,其中所述无规共聚物通过阴离子聚合形成。
10. 根据权利要求 1 的聚合物,其中所述无规共聚物的分子量分布小于 1.2。
11. 星形聚合物,其臂为二嵌段共聚物,所述二嵌段共聚物具有至少一种衍生自单链烯基芳香烃的第一聚合物链段,并且具有至少一种第二聚合物链段,所述第二聚合物链段包含至少部分加氢的异戊二烯和丁二烯的线形或星形无规共聚物,其中至少 70 重量%丁二烯被作为 1,4 单元引入聚合物并且所述共聚物中异戊二烯加成产物与丁二烯加成产物的重量比为 90 : 10 到 70 : 30。
12. 根据权利要求 11 的聚合物,其臂的数均分子量为 10,000 到 700,000,并且其中所述至少一种第一链段构成 5 重量%到 60 重量%所述二嵌段共聚物。
13. 根据权利要求 12 的聚合物,其中所述的臂的数均分子量为 10,000 到 300,000。
14. 润滑油组合物,其包含大量润滑粘度的油,以及对改变润滑油组合物的粘度指数有效的量的根据权利要求 1 的聚合物。
15. 改变包含大量润滑粘度的油的润滑油组合物的粘度指数的方法,其包括向所述润滑粘度的油中加入有效量的根据权利要求 1 的聚合物。

用于润滑油的粘度指数改进剂

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及用作润滑油组合物的粘度指数改进剂聚合物以及含所述聚合物的润滑油组合物。更确切地说,本发明涉及异戊二烯和丁二烯的某些线形、放射状和星形无规共聚物,其中至少一个链段为异戊二烯和丁二烯的无规共聚物的嵌段共聚物,以及含所述聚合物的润滑油组合物。

[0003] 发明背景

[0004] 用于曲轴箱内机油的润滑油包含用于提高机油的粘度性能,即用于提供多级油、诸如 SAE5W-30、10W-30 和 10W-40 的组分。这些通常被称作粘度指数 (VI) 改进剂的粘度性能增强剂包括烯烃共聚物、聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯 / 加氢二烯嵌段和星形共聚物和加氢异戊二烯星形聚合物。

[0005] 用作粘度指数改进剂的烯烃共聚物 (或 OCP) 通常包含乙烯、丙烯和可选择加入的二烯的共聚物。小聚合物侧链不会在油中对粘度改变效果产生实质性影响。已聚合的丙烯在每两个主链碳原子上带有一个甲基分支。乙烯聚合物基本为线形。因此,当聚合物在油中的量 (处理物比率 (treatrate)) 恒定时,具有较高乙烯含量的 OCP 将显示出高温增稠效果 (增稠效果,或 TE)。然而,含有较长的乙烯序列的聚合物链具有更多的结晶状聚合物结构。结晶状的聚合物与无定型的聚合物相比较不溶于油,这导致 OCP 从油中沉淀,从而导致发动机过滤器的堵塞 (以及粘度改变效果的损失)。另外,已发现具有大量结晶链段的聚合物,也是主要是在低温下,与油中的石蜡和其它 OCP 链发生相互作用,这导致不能控制低温粘度的增加,并且在极端情况下还会导致润滑油的凝胶化作用。已发现这些问题出现在齐格勒-纳塔型聚合的、含有大于约 60 质量%乙烯的聚合物的 OCP (以下称作“高乙烯含量 OCP”) 中。

[0006] 已知星形聚合物由于其分子结构为 OCP 提供了改善了的剪切稳定性。通过加氢阴离子聚合异戊二烯而得到的星形聚合物的 VI 改进剂是可购得的。因此离子聚合导致相对低的分子量分布 (Mw/Mn)。加氢导致交替的其组成可以与由 40 重量%乙烯和 60 重量%丙烯相比较的乙烯 / 丙烯单元。这些 VI 改进剂提供了优异的剪切稳定性,良好的溶解性和优异的低温特性,但是,在星形聚合物的增稠效果和剪切稳定性之间的平衡的改善仍旧是可能的。

[0007] 美国专利 4,116,917 举例说明了某些含约 44.3 重量%衍生自丁二烯的聚合物的包含加氢聚 (丁二烯 / 异戊二烯) 锥形臂的星形聚合物。由于当阴离子聚合被仲丁基锂引发时开始时丁二烯与异戊二烯的反应速度较快,首先形成聚丁二烯链段。随着丁二烯浓度通过聚合而下降,异戊二烯开始被加成到活性聚合物上,从而使链在聚合反应完成时由产生自活性锥形聚合物链的聚丁二烯链段、含丁二烯和异戊二烯的加成产物的锥形链段和聚异戊二烯链段组成,上述链在和二乙烯基苯偶联时,产生末端与二乙烯基苯偶联核相连接的聚丁二烯链段的星形聚合物。这些外部加氢聚丁二烯链段的长乙烯序列被发现是与 OCP 乙烯含量相联系的低温性能问题的原因。

[0008] 为了改善增稠效果,在维持低温性能的同时,美国专利 5,460,739 提出了包括加

氢聚异戊二烯 / 聚丁二烯 / 聚异戊二烯的三段全段共聚物臂的星形聚合物。加氢聚丁二烯链段提供了改善增稠效果的增加了的乙烯含量。该专利提出, 将加氢聚丁二烯链段放置在与核更接近的位置上可以使对低温性质的负面影响最小化。相对于美国专利 4, 116, 917 的锥形臂聚合物相比, 此类聚合物提供了改善了的低温性质。但是, 当向此类聚合物提供大小足以提供正面增稠效果的加氢聚丁二烯链段时, 相对于纯异戊二烯的温度性能的负面影响仍旧存在。

[0009] 因此, 仍旧存在着对能够提供与高乙烯含量 OCP 相比较的 TE 而不带来与此相联系的溶解性和低温性能的降低的改良 VI 改进剂的需求。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的第一个方面提供了一类适合用作用于润滑油组合物的粘度指数改进剂的聚合物, 所述聚合物包含异戊二烯和丁二烯的加氢线形、放射状和星形无规共聚物, 其中 70 重量%丁二烯作为 1,4 单元被结合进聚合物, 并且异戊二烯加成产物与丁二烯加成产物的重量比为约 90 : 10 到 70 : 30、优选 85 : 15 到 75 : 25, 更优选约 85 : 15 至约 80 : 20。

[0012] 本发明的第二个方面提供了一种如第一个方面的共聚物, 其形式是线形或放射状、优选线形共聚物, 数均分子量优选约 10, 000 至 700, 000、更优选约 50, 000 至 200, 000。

[0013] 本发明的第三个方面提供了一种如第一个方面的共聚物, 其形式是包含 5 到 25 条臂、优选 15 至 20 条臂的星形聚合物, 其中每一条臂优选具有 10, 000 至 30, 000、更优选约 40, 000 至 140, 000 的数均分子量。

[0014] 本发明的第四个方面提供了一种如第二个方面的、包含有单链烯基芳香烃、优选苯乙烯的第一链段和包含线形聚合物的第二链段的二嵌段共聚物, 其中二嵌段共聚物的数均分子量优选约 10, 000 至 700, 000, 更优选约 50, 000 至 250, 000。

[0015] 本发明的第五个方面提供了一种包含大量润滑粘度的油, 以及如第一、二、三和四个方面中任意一者的、对改变润滑油组合物的粘度指数有效的量的共聚物的润滑油组合物。

[0016] 本发明的第六个方面提供了一种用于包含大量润滑粘度的油改变润滑油组合物的粘度指数的方法, 该方法包括向所述润滑粘度的油中加入如第一、二、三和四个方面中任意一者的、有效的量的共聚物。

[0017] 本发明的第七个方面提供了如第一、二、三和四个方面中任意一者的共聚物在润滑油组合物粘度指数的改变中的用途。

[0018] 发明详述

[0019] 可以被用作本发明的共聚物的前体的异戊二烯单体可以作为 1,4- 或 3,4- 构型单元或其混合物而被引入聚合物。优选大量异戊二烯作为 1,4- 构型单元而被引入聚合物、例如大于约 60 重量%、更优选大于约 80 重量%、例如约 80-100 重量%、最优选大于约 90 重量%、例如约 93 重量%至 100 重量%。

[0020] 可以被用作本发明的共聚物的前体的丁二烯单体可以作为 1,2- 或 1,4- 构型单元而被引入聚合物。在本发明的聚合物中, 至少约 70 重量%, 例如至少约 75 重量%, 优选至少约 80 重量%、例如至少约 85 重量%、更优选至少约 90、例如 95 至 100 重量%的丁二烯作为 1,4 单元而被引入聚合物。

[0021] 有用的共聚物包括以本体、悬浮、溶液或乳液形式制备的聚合物。正如众所周知的，产生烃聚合物的单体的聚合可以使用自由基、阳离子和阴离子引发剂或聚合催化剂（如用于齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属催化剂和茂金属型催化剂）实现。本发明的无规共聚物优选通过阴离子聚合形成，因为已经发现阴离子聚合提供了窄分子量分布 (M_w/M_n)（例如低于约 1.2 的分子量分布）。最优选通过在溶液中、在阴离子引发剂的存在下形成本发明的无规共聚物，以形成活性聚合物。

[0022] 正如众所周知的和在例如美国专利 4, 116, 917 中所公开的，活性聚合物可以共轭二烯的混合物在作为引发剂的碱金属或碱金属烃（如萘基钠）的存在下通过阴离子溶液聚合制备。优选的引发剂是锂或烃基单锂。适用的烃基锂包括不饱和化合物（如烯丙基锂、甲基烯丙基锂）、芳香化合物（如苯基锂、甲苯基锂、二甲苯基锂和萘基锂）以及特别是烷基锂（例如甲基锂、乙基锂、丙基锂、丁基锂、戊基锂、己基锂、2-乙基己基锂和正己基锂）。优选的引发剂是仲丁基锂。引发剂可以分两阶段或更多阶段被加入，任选与额外的单体一起加入。活性聚合物是烯属不饱和的。

[0023] 活性无规共聚物可以用式 A-M 代表，其中 M 为碳负离子基团（例如锂），而 A 为聚异戊二烯和聚丁二烯的无规共聚物。如上所述，在没有适当控制的聚合中，得到的共聚物将不是无规共聚物，而是包括聚丁二烯链段、包含聚丁二烯和聚异戊二烯的锥形链段和聚异戊二烯链段。为了制备无规共聚物，可以将更活泼的丁二烯单体逐渐加入含有较不活泼的异戊二烯的聚合反应混合物中，从而使聚合混合物中单体的摩尔比被维持在所需要的水平上。所需的无规性也可以通过向聚合混合物中逐渐加入被共聚的单体的混合物实现。活性无规聚合物可以通过在所谓无规化剂的存在下进行聚合而制备。无规化剂是不钝化催化剂并且使单体被引入聚合物链的方式随机化的极性化合物。适用的无规化剂是叔胺（例如三甲胺、三乙胺、二甲胺、三正丙胺、三正丁胺、二甲基苯胺、吡啶、喹啉、N-乙基哌啶、N-甲基吗啉）、硫醚（例如二甲基硫醚、二乙基硫醚、二正丙基硫醚、二正丁基硫醚、甲基乙基硫醚）和特别是醚（例如二甲醚、二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二乙醚、二辛醚、二苯甲醚、二苯醚、苯甲醚、1,2-二甲基氧乙烷、o-二甲氧基苯）和环醚（例如四氢呋喃）。

[0024] 即使控制单体加入和 / 或使用无规化剂，聚合物链的引发和终止部分可以具有大于“无规”的量的分别衍生自较活泼或较不活泼的单体的聚合物。因此，对于本发明，术语“无规共聚物”指这样的聚合物链或聚合物链段，其主要部分（大于 80%、优选大于 90%、例如 95%）来自于共聚单体材料的无规加成。

[0025] 其中形成活性聚合物的溶剂是惰性溶剂，例如烃（例如以戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-乙基己烷、壬烷、环己烷、甲基环己烷的脂肪烃或以苯、甲苯、乙苯、二甲苯、二乙苯、丙苯的芳香烃）。优选环己烷。可以使用烃的混合物（例如润滑油）。

[0026] 进行聚合的温度可以大幅度变化，例如约 -50°C 到约 150°C 。优选约 20°C 到约 80°C 。反应适合于在惰性气氛（例如氮）中进行，并优选在压力（例如约 0.5 到约 10 巴）下进行。

[0027] 用于制备活性聚合物的引发剂的浓度可以大幅度变化并取决于所希望的活性聚合物的分子量。

[0028] 当希望得到星形聚合物时，通过以上方法形成的活性聚合物可以在额外的反应步骤中与多链烯基偶联剂反应。能够形成星形聚合物的多链烯基偶联剂已经为人所知多年，

并描述于例如美国专利 3,985,830 中。多链烯基偶联剂是具有至少两个非共轭的链烯基基团的常规化合物。此类基团通常连接在相同或不同的吸电子基团（例如芳香核）上。此类化合物具有这样的性质，即至少链烯基基团能够独立地与不同的活性聚合物反应，并且就此而言与常规共轭二烯可聚合单体（如丁二烯、异戊二烯等）不同。可以使用纯的或技术级的多链烯基偶联剂。此类化合物可以是脂肪族、芳香族或杂环化合物。脂肪族化合物的例子包括多乙烯基和多烯丙基乙炔、二炔、磷酸酯和磷酸酯以及二（甲基丙烯酸酯）（例如二（甲基丙烯酸）亚乙酯）。适用的杂环化合物的例子包括二乙烯基吡啶和二乙烯基噻吩。

[0029] 优选的偶联剂是多链烯基芳香化合物并且最优选多乙烯基芳香化合物。此类化合物的例子包括被至少两个链烯基基团取代、优选链烯基基团直接连接于其上的芳香化合物（例如苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽和杜烯）。具体的例子包括多乙烯基苯（例如二乙烯基、三乙烯基和四乙烯基苯）、二乙烯基、三乙烯基和四乙烯基邻、间、对二甲苯、二乙烯基萘、二乙烯基乙苯、二乙烯基联苯、二异丁烯基苯、二异丙烯基苯和二异丙烯基联苯。优选的芳香化合物是用式 $A-(CH=CH_2)_x$ 表示的那些，其中 A 是任选地取代的芳香核且 x 是至少为 2 的整数。二乙烯基苯（特别是间二乙烯基苯）是最优选的芳香化合物。可以使用纯的或技术级的二乙烯基苯（含其它单体，例如苯乙烯和乙苯）。偶联剂可以以与少量添加的、增加核的大小的单体（例如苯乙烯或烷基苯乙烯）的混和物的形式使用。在此情况下，核可以被描述为聚（二链烯基偶联剂 / 单链烯基芳香化合物）核（例如聚（二乙烯基苯 / 单链烯基芳香化合物）核）。

[0030] 多链烯基偶联剂应在单体聚合基本完成后加入活性聚合物中，即该试剂应在基本所有单体已经转化为活性聚合物之后被加入。

[0031] 多链烯基偶联剂加入的量可以大幅度变化，但优选每摩尔不饱和和活性聚合物至少使用 0.5 摩尔偶联剂。该量优选每摩尔活性聚合物约 1 到约 15 摩尔，优选约 1.5 到约 5 摩尔。该量（可以分两个或多个阶段加入）经常是足以将至少约 80 重量%到 85 重量%的活性聚合物转化为星形聚合物的量。

[0032] 偶联反应可以在与活性聚合反应相同的溶剂中进行。偶联反应可以在宽温度范围（例如 0°C 到 150°C）下进行，优选约 20 到约 120°C。反应可以在惰性气氛（例如氮）中并在约 0.5 巴到约 10 巴的压力下进行。

[0033] 如此形成的星形聚合物的特征是交联聚（多链烯基偶联剂）的高密度的中心或核和数条由核向外延伸的基本线形的不饱和聚合物的臂。臂的数目可以大幅度变化，但通常为约 4 到 25。

[0034] 得到的线形或星形共聚物可以用任何适用的方法加氢。可以使用加氢催化剂（例如铜或钨的化合物）。也可以使用含贵金属或含贵金属化合物的催化剂。优选的加氢催化剂包含周期表上第 VIII 族（即铁、钴，特别是镍）的、非贵金属的或含非贵金属的化合物。优选的加氢催化剂的具体例子包括阮内镍或负载在硅藻土上的镍。特别适用的加氢催化剂是通过使金属烃基化合物与的 VIII 族金属铁、钴或镍中任意一者有机化合物反应而得到的那些，其中后一化合物包含至少一种通过氧原子连接在金属原子上的有机化合物，如英国专利 1,030,306 中所描述的。优选通过使三烷基铝（例如三乙基铝 $Al(Et)_3$ ）或三异丁基铝）与有机酸的镍盐（例如二异丙基水杨酸镍、环烷酸镍、2-乙基己酸镍、二叔丁基苯甲酸镍、通过将分子中具有 4 至 20 个碳原子的烯烃与一氧化碳和水在酸催化剂的存在下反应

而得到的饱和单羧酸的镍盐)或与烯醇镍或酚镍(例如丙酮基丙酮酸镍、丁基苯乙酮的镍盐)反应得到的加氢催化剂。适用的加氢催化剂是本领域的技术人员所熟知的,以上的清单并非希望对这些催化剂一一例举。

[0035] 本发明的聚合物的加氢适合于在溶液中进行,并且适合于在加氢反应过程中呈惰性的溶剂中进行。饱和烃和饱和烃的混和物是适用的。

[0036] 加氢溶剂以与聚合溶剂相同为有利。以将开始时的烯属不饱和基团的至少 50%、优选至少 70%、更优选至少 90%、最优选至少 95%加氢为适宜。

[0037] 加氢无规共聚物可以以固体的形式从对其进行加氢的溶剂中以任何方便的方法回收(例如通过溶剂的蒸发)。另外,可以将油(例如润滑油)加入溶液,并将溶剂从如此形成的混和物中除去从而提供浓缩物。适合的浓缩物包含约 3 重量%到约 25 重量%、优选约 5 重量%到约 15 重量%的加氢无规共聚物 VI 改进剂。

[0038] 本发明的加氢线形无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物中衍生自异戊二烯的聚合物与衍生自丁二烯的聚合物的重量比为约 90:10 到约 70:30、优选 85:15 到 75:25、更优选约 85:15 到约 80:20。属于本发明的加氢无规共聚物的 VI 改进剂的数均分子量为约 10,000 至 700,000、优选约 30,000 至 400,000、更优选约 50,000 至 250,000。此处所用的术语“数均分子量”是指利用聚苯乙烯标准按照凝胶渗透色谱法(“GPC”)所测定的加氢后的数均分子量。重要的是,应当注意到,当时用这种方法确定星形聚合物的分子量时,由于星形聚合物的三维结构,计算得到的数均分子量将小于实际的分子量。

[0039] 加入额外的衍生自丁二烯的乙烯单元增加了得到的聚合物 VI 改进剂的 TE。实际上,由于阴离子聚合聚合物的性质,乙烯含量为约 15 到约 23 重量%的本发明的加氢线形无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物可以与乙烯含量为约 49 重量%到约 54 重量%的 OCP VI 改进剂相比。与加氢聚异戊二烯 VI 改进剂相比,包含本发明的加氢线形无规共聚物的 VI 改进剂的 TE 得到了改进。这样,需要使用的材料减少了。

[0040] 本发明的加氢星形无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物中衍生自异戊二烯的聚合物与衍生自丁二烯的聚合物的重量比为约 90:10 到约 70:30、优选 85:15 到 75:25,更优选约 85:15 到约 80:20。此类星形共聚物可以包含约 4 到约 25 条、优选约 15 到 20 条臂。优选每一条臂衍生自活性无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物。每一条臂的数均分子量为约 10,000 至 300,000、优选约 40,000 至约 200,000、更优选约 60,000 至约 140,000。属于本发明的加氢星形无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物的 VI 改进剂的总数均分子量可以是约 100,000 到约 2,000,000、优选约 300,000 到约 1,200,000、最优选约 450,000 到约 800,000。属于本发明的加氢星形无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物的 VI 改进剂的数均分子量是约 10,000 至 700,000、优选约 30,000 至 400,000、更优选约 50,000 至 250,000。

[0041] 当无规共聚物是嵌段共聚物的链段时,嵌段共聚物可以是并且优选是通过单体的分步聚合(例如聚合无规聚异戊二烯/聚丁二烯共聚物,随后加入其它单体(具体而言是单链烯基芳香烃单体)以形成符合式:聚异戊二烯/聚丁二烯-聚链烯基芳香烃-M 的活性聚合物)制备。另外,次序也可以颠倒,可以首先将单链烯基芳香烃聚合,随后加入异戊二烯/丁二烯的混和物以形成符合式:聚单链烯基芳香烃-聚异戊二烯/聚丁二烯-M 的活性聚合物活性聚合物。适用的单链烯基芳香烃单体包括芳香化合物(例如苯乙烯、单乙烯基萘及其烷基化衍生物,例如 o-、m- 和 p- 甲基苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯)。优

选的单链烯基芳香化合物是苯乙烯。

[0042] 在包含本发明的苯乙烯和加氢无规聚异戊二烯 / 聚丁二烯共聚物的二嵌段的星形或线形 VI 改进剂中, 线形二嵌段共聚物的苯乙烯链段可以包含约 5 重量%到约 60 重量%、优选 20 重量%到约 50 重量%、更优选约 30 重量%到约 40 重量%的二嵌段共聚物。

[0043] 可以随后对嵌段共聚物进行加氢并以与以上描述相同的方式回收。另外, 可以使嵌段共聚物选择性加氢从而使烯属不饱和基团如上所述被加氢, 而芳香不饱和基团则以较低的程度被加氢。优选少于 10%、更优选少于 5% 芳香不饱和基团被加氢。

[0044] 选择加氢方法是本领域的技术人员所熟知的, 并且被描述于例如美国专利 3, 595, 942、美国再次公开专利 27, 145 和美国专利 5, 166, 277 中。

[0045] 可以向本发明的 VI 改进剂任选地提供具有能够使 VI 改进剂具有分散剂能力的含氮官能团。工业中的一个倾向是在润滑剂中使用所述“多官能”的 VI 改进剂以代替某些或所有的分散剂。通过将含氮基团接枝到 VI 改进剂的聚合物主链上可以将含氮官能团加入到聚合物 VI 改进剂上。将含氮基团接枝到聚合物上的方法在本领域是已知的, 并且包括例如将聚合物和含氮基团在自由基引发剂的存在下、以纯物质的形式或在溶剂的存在下相接触。自由基引发剂可以通过剪切 (如在挤出机中时) 或加热自由基引发剂前体、(例如过氧化氢) 来产生。

[0046] 含氮接枝单体的量在某种程度上将取决于基体聚合物的性质和所需要的接枝聚合物的分散性能。为了使星形和线性共聚物都具有分散特性, 接枝含氮单体的量基于接枝聚合物的总重适宜是约 0.4 至约 2.2 重量%, 优选约 0.5 至约 1.8 重量%, 最优选约 0.6 至约 1.2 重量%。

[0047] 将含氮单体接枝到聚合物主链上的方法以及适宜的含氮接枝单体是已知的并被描述于例如美国专利 5, 141, 996、W098/13443、W099/21902、美国专利 4, 146, 489、美国专利 4, 292, 414 和美国专利 4, 506, 056 中 (还可参见 Gaylord 和 Mehta 的 J. Polymer Science, Part A :Polymer Chemistry, Vol. 26, 1189-1198 (1998)、J. Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 20, 481-486 (1982) 和 J. Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 21, 23-30 (1983) 以及 Gaylord, Mehta 和 Mehta 的《与马来酸酐和 / 或过氧化物反应时的乙烯丙烯共聚物橡胶的降解和交联》, J. Applied Polymer Science, Vol. 33, 2549-2558 (1987)。

[0048] 本发明的组合物主要用于客车和重型柴油发动机油机的曲轴箱润滑油的调制, 并且以有效地改变润滑油的粘度指数的量包含主要量的润滑粘度的油和以上所述 VI 改进剂, 并且任选地包含为润滑油组合物提供所需性能所需要的其他添加剂。以活性成分 (AI) 在总润滑油组合物中的质量分数表示, 润滑油可以以约 0.1 重量%到约 2.5 重量%、优选约 0.3 重量%到约 1.5 重量%、更优选约 0.4 重量%至约 1.3 重量%的量含有本发明的浓缩物所提供的 VI 改进剂。本发明的粘度指数改进剂可以仅包含 VI 改进剂, 也可以与其他 VI 改进剂组合使用 (例如于包含聚异丁烯、乙烯和丙烯的共聚物 (OCP)、聚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不饱和二羧酸的共聚物和乙烯基化合物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯 / 丁二烯、苯乙烯 / 异戊二烯的加氢共聚物以及丁二烯 / 异戊二烯的部分加氢共聚物的 VI 改进剂)。

[0049] 在本发明中有用的具有润滑粘度的油可以选自天然润滑油、合成润滑油及其混合物。润滑油的粘度可以在从轻质蒸馏矿物油到重质润滑油 (例如汽油发动机油、矿物润滑

油和重型柴油发动机油)的范围内。一般而言,油的粘度在 100℃下测量的结果为从约 2 厘沲到约 40 厘沲,特别是从 4 厘沲到约 20 厘沲。

[0050] 天然油类包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油)、液体石油和加氢精练、溶剂处理或酸处理的石蜡属、环烷属以及混合的石蜡属-环烷属的矿物油。衍生自煤或页岩的润滑粘度的油类也可用作基础油。

[0051] 合成的润滑油包括烃类油和卤素取代烃类油、例如聚合或共聚合的烯烃(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)、聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化多元酚)和烷基化二苯醚和烷基化二苯硫及其衍生物、类似物 and 同系物。

[0052] 其中的末端羟基通过酯化、醚化等改性的烯化氧聚合物和共聚物及其衍生物组成了另一类已知的合成润滑油。其例子是通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合所制备的聚氧化亚烷基聚合物,以及聚氧化亚烷基聚合物的烷基和芳基醚(例如分子量为 1,000 的甲基-聚异丙二醇醚或分子量为 1,000 至 1,500 的聚乙二醇的二苯醚)以及其单-或多羧酸酯、例如乙酸酯、混合 C₃-C₈ 脂肪酸酯和四甘醇的 C₁₃ 含氧酸二酯。

[0053] 另一类适宜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、亚油酸二聚体、丙二酸、烷基丙二酸、链烯基丙二酸)与多种醇(例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇)的酯。所述酯的具体例子包括己二酸二丁酯、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(二十烷基)酯、油酸二聚体的 2-乙基己基二酯以及通过将 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四甘醇和 2 摩尔 2-乙基己酸反应形成的混合酯。

[0054] 用作合成油的酯类还包括那些从 C₅ 至 C₁₂ 一元羧酸和多元醇和多元醇酯(例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇)制成的酯类。

[0055] 硅基油类(例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳基氧基硅油和硅酸酯油)构成另一类有用的合成润滑剂。此类油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四(2-乙基己基)酯、硅酸四(4-甲基-2-乙基己基)酯、硅酸四(对叔丁基苯基)酯、六(4-甲基-2-乙基己基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其它合成润滑油包括含磷的酸的液态酯(例如,磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸的二乙酯)以及聚合四氢呋喃。

[0056] 无灰分散剂使在磨损或燃烧过程中油的氧化产生的不溶物维持在悬浮油中。它们对于防止油泥的沉淀以及漆的形成是特别有利的,尤其是在汽油发动机中。

[0057] 当本发明的 VI 改进剂被其氮官能化等价物代替时,配方中无灰分散剂的量可被减少约 25%(取决于油组合物中分散剂-粘度指数改进剂(DVII)的量)。

[0058] 含金属的或成灰的清洁剂既可以用作清洁剂以减少或除去沉积物,又可以用作酸中和剂或防锈剂,由此减少磨损或腐蚀并延长发动机的寿命。清洁剂通常包含带有较长的疏水性尾的极性头,所述极性头包含酸性有机化合物的金属盐。该盐可含有接近化学计量的金属(在此情况下通常将它们描述为正盐或中性盐),其总碱值或 TBN(可以通过 ASTM D2896 测定)是 0 至 80。通过将过量的金属化合物(例如氧化物或氢氧化物)与酸性气体

(例如二氧化碳)反应可以引入大量的金属碱。所形成的过度碱性清洁剂包含作为金属碱(例如碳酸盐)胶束外层的中性化清洁剂。所述过度碱性清洁剂的 TBN 是 150 或更高,其 TBN 通常是 250 至 450 或更高。

[0059] 经常将二烷基二硫代膦酸盐金属盐用作抗磨剂和抗氧化剂。金属可以是碱金属或碱土金属,或者是铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐是最常用于润滑油的,并且可以按照已知方法通过首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA)(经常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 的反应)、然后用锌化合物中和所形成的 DDPA 来制备。例如,二硫代磷酸可以通过将伯或仲醇的混合物发生反应来制得。另外,也可以制备多种二硫代磷酸,其中一个分子上的烃基全是仲烃基,而其他上的烃基全是伯烃基。为了制备锌盐,虽然可以使用任何碱性或中性锌化合物,但是最经常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。市售添加剂因在中和反应中使用过量的碱性锌化合物而经常含有过量的锌。

[0060] 氧化抑制剂或抗氧化剂减小矿物油在使用中变质的趋势。氧化变质表现为润滑剂中的油泥、金属表面上的漆状沉积物以及粘度增加。此类氧化抑制剂包括受阻酚、优选含有 C_5 至 C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫代酸酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性酚盐和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃类、亚磷酸酯、硫代氨基甲酸的金属盐、美国专利 4,867,890 中所描述的油溶性铜化合物以及含钼化合物和芳胺。

[0061] 已知的摩擦改性剂包括油溶性有机钼化合物。此类有机钼摩擦改性剂也为润滑油组合物提供了抗氧化剂和抗磨剂的益处。作为此类油溶性有机钼化合物的例子,可以提及二硫代氨基甲酸盐、二硫代膦酸盐、二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等及其混合物。特别优选二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼。

[0062] 其它已知的摩擦改性材料包括高级脂肪酸的甘油单酯(例如甘油单油酸酯)、长链多元羧酸与二醇的酯(例如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯)噁唑啉化合物;以及烷氧基化烷基取代一元胺、二胺和烷基醚胺(例如乙氧基化动物脂胺和乙氧基化动物脂醚胺)。

[0063] 倾点抑制剂(也被称为润滑油流动性改进剂(LOFI))用于降低流体即将流动或能够倾泻的最小温度。此类添加剂是已知的。此类改善流体低温流动性的添加剂中典型的是富马酸 C_8 至 C_{18} 二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物和聚甲基丙烯酸酯。

[0064] 可以通过聚硅氧烷型消泡剂(例如硅油或聚二甲基硅氧烷)控制起泡。

[0065] 以上提到的添加剂中的某些可以提供多重效果;因此,例如一种添加剂可以充当分散剂-氧化抑制剂。该方法是已知的,在本文中不需要进一步详细说明。

[0066] 可能还需要包括能够保持混合物粘度稳定性的添加剂。因此,尽管含有极性基团的添加剂在预混合阶段获得了适宜的低粘度,但当长时间存储时就会发现某些组合物的粘度增加。有效地控制该粘度增加的添加剂包括通过与用于制备以上公开的无灰分散剂所用的一元羧酸或二元羧酸或酸酐反应而官能化的长链烃。

[0067] 当用于曲轴箱润滑剂时,下面列出了此类外加的添加剂的具有代表性的有效量:

[0068]

添加剂	质量%(宽范围)	质量%(优选范围)
无灰分散剂	0.1-20	1-8
金属清洁剂	0.1-15	0.2-9
腐蚀抑制剂	0-5	0-1.5

添加剂	质量% (宽范围)	质量% (优选范围)
二烷基二硫膦酸金属盐	0.1-6	0.1-4
抗氧化剂	0-5	0.01-2
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
消泡剂	0-5	0.001-0.15
补充抗磨助剂	0-1.0	0-0.5
摩擦改性剂	0-5	0-1.5
基础油	余量	余量

[0069] 可能希望(尽管不必须)制备包含添加剂的一种或多种添加剂浓缩物(浓缩物有时被称作添加剂包)从而使数种添加剂可以同时被加入油中以形成润滑油组合物。最终润滑油剂组合物可以使用5到25质量%、优选5到18质量%、通常是10到15质量%的浓缩物,其余部分为润滑油剂粘度的油。

[0070] 参考下面的实施例可以进一步理解本发明。在下面的实施例中,利用以下所定义的本领域的某些术语来描述某些VI改进剂的性能。在实施例中,除非另有说明所有份数都是重量份数。

[0071] “剪切稳定性指数 (SSI)” 衡量了在曲轴箱润滑油中用作VI改进剂的聚合物保持增稠动力的能力。SSI表示聚合物在使用条件下的聚合物对降解的耐受能力。SSI越高,聚合物越不稳定,即其更易于降解。将SSI定义为源自聚合物的粘度损失的百分数并且按照下式计算:

$$[0072] \quad SSI = 100 \times \frac{kv_{fresh} - kv_{after}}{kv_{fresh} - kv_{oil}}$$

[0073] 其中 kv_{fresh} 是含有聚合物的溶液在降解前的运动粘度, kv_{after} 是含有聚合物的溶液在降解后的运动粘度。可以方便地利用 ASTM D6278-98(被称作 Kurt-Orban (KO) 或 DIN 小型试验) 确定 SSI。将用于测试的聚合物溶于适宜的基础油(例如,溶剂萃取 150 中性油)至在 100°C 下的相对粘度为 2 至 3 厘沱,然后将形成的流体通过 ASTM D6278-98 方案中所规定的试验装置泵出。

[0074] “增稠效率 (TE)” 表示每单位质量聚合物增稠的油的能力,并将其定义为:

$$[0075] \quad TE = \frac{2}{c \ln 2} \ln \left(\frac{kv_{oil+polymer}}{kv_{oil}} \right)$$

[0076] 其中 c 是聚合物的浓度(聚合物的克数/100克溶液), $kv_{oil+polymer}$ 是聚合物在参考油中的运动粘度, kv_{oil} 是参考油的运动粘度。

[0077] “冷起动模拟器 (CCS)” 是曲轴箱润滑油的冷起动特性的测量方法,并且可以利用 ASTM D5293-92 中所描述的方法来方便地确定。

[0078] “扫描 Brookfield” 用于衡量低温下发动机油的表观粘度。在低于 100Pa 的剪切应力下产生约 $0.2S^{-1}$ 的剪切速率。在将样品以 $1^{\circ}C/h$ 的速度从 $-5^{\circ}C$ 冷却到 $-40^{\circ}C$ 或到从其粘度超过 40,000mPa. s(cP) 的温度下的同时连续测定表观粘度。实验程序定义于 ASTM D5133-01 中。由测试方法得到的测试结果作为以 mPa. s 或与其等价的 cP 为单位的粘度、粘

度增加的最大速度（凝胶指数）和产生凝胶指数的温度报告。

[0079] “小型旋转粘度计 (MRV)-TP-1”在控制的速率下在 45 小时的过程内测定发动机油的屈服应力和粘度直到 -15°C 到 -40°C 的最终温度。温度循环由 K. O. Henderson 等的 SAE 文件第 850443 号定义。首先在测试温度下测定屈服应力 (YS), 然后在 525Pa 的剪切应力下在 0.4 到 1.5s^{-1} 的剪切速率范围内测定表观粘度。表观粘度以 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或与其等价的 cP 为单位报告。

[0080] “倾点”用于衡量油组合物在温度降低时的流动能力。该性能以摄氏度为单位报告并且使用描述于 ASTM D97-02 中的测试过程测定。初步加热后, 将样品以特定速度冷却并以 3°C 为间隔检查其流动性质。将观察到样品运动的最低温度作为倾点报告。MRV-TP-1、CCS 和倾点中每一者都只是了油组合物的低温粘度性质。

[0081] 乙烯- α -烯烃聚合物中的“结晶度”可以利用本领域已知的 X-射线方法以及通过使用差示扫描量热法 (DSC) 试验来测定。按照下面的方法将 DSC 用于测定结晶度: 在测定之前将聚合物样品在室温 (例如 $20-25^{\circ}\text{C}$) 下至少退火 24 小时。然后首先将样品从室温冷却至 -100°C , 然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 150°C 。结晶度计算如下:

[0082]

$$\% \text{结晶度} = (\sum \Delta H) \times x_{\text{methene}} \times \frac{14}{4110} \times 100\%$$

[0083] 其中 $\sum \Delta H(\text{J/g})$ 是聚合物在其玻璃转化温度之上所吸收的热量总和, $x_{\text{methylene}}$ 是例如从质子 NMR 数据计算得出的聚合物中亚乙基的摩尔分数, $14(\text{g/mol})$ 是亚甲基单元的摩尔质量, $4110(\text{J/mol})$ 是平衡时聚乙烯单晶的熔化热。

[0084] 实施例 1

[0085] 制备具有表 1 中的组成的三种放射状聚合物。

[0086] 表 1

[0087]

聚合物	丁二烯	PS 链段	EP/EB * 链段
对比材料 1	0	0	71012
对比材料 2	0	3466	75819
发明材料 1	22.0	0	72700

[0088] * EP 指衍生自加氢异戊二烯聚合的亚乙基 / 亚丙基单元; EB 指衍生自加氢丁二烯聚合的亚乙基 / 亚丙基单元。以上分子量均按聚苯乙烯等价物测定。

[0089] 对于本实施例中所提及的每一聚合物, 以不同的 VM 处理物比率得到三种混合在相同的基础油中的油。记录得到的 kv_{100} 值并计算获得目标 kv_{100} 值的所述固体聚合物 (处理物 (treat)) 的量。对每一混合油样品在标准 30 轮 KO 测试中进行降解。结果见表 2。

[0090] 表 2

[0091]

聚合物	Kv_{100} 新鲜油 (cSt)	Kv_{100} 降解后 (cSt)	15cSt 的 kv_{100} 的聚合物处理物 (质量% AI)
对比材料 1	15.00	14.52	0.68
对比材料 2	15.00	13.72	0.63
发明材料 1	15.00	14.58	0.61

[0092] 表 2 中的数据显示,与对比材料(对比材料 1 和对比材料 2)相比,本发明(发明材料 1)的 VII 剪切稳定性更好。另外,获得目标 15.0cSt 的 kv_{100} 所需要的发明材料 1 更少,这表明本发明的 VI 改进剂具有改善了的增稠效果。

[0093] 使用对比材料 1 和发明材料 1 的 VI 改进剂,使用基础油(Group I、Group II 和 Group III)、级别(15W40、5W30 和 10W40)、处理物比率和倾点下降剂(PPD)的矩阵制备与市售 PCMO(客车发动机油)和 HDD(重型柴油发动机油)配方相似的润滑油配方物。对得到的配方物进行测定以确定新鲜油、低温度粘度特性(CSS,扫描 Brookfield, MRV-TP1,倾点)。发现使用发明材料 1 制备的配方物的新鲜油、低温粘度与使用对比材料 1 制备的那些可以相比。

[0094] 实施例 2

[0095] 与高乙烯含量(大于 55 重量%衍生自乙烯)的烯属共聚物(OCP)VI 改进剂相比,本发明的 VI 改进剂可以具有更灵活的 PPD 和基础油选择并提供了更低的处理物比率。15W40 HDD 配方中,与本发明的 VI 改进剂(发明材料 1)或高乙烯含量 OCP(乙烯含量 64 重量%且 M_n 为 97,000 的对比材料 3)混合的新鲜油的低温可泵性(MRV-TP1)数据见表 3。油在开始时在没有 PPD 加入的情况下混合,随后在不同的处理物比率下补充多种 PPD。共测试了七种 PPD,每种测试了五个处理物比率。

[0096] 表 3

[0097]

VM	处理物%	发明材料 1		对比材料 3	
		Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)
PPD 1	0.1	< 35	26194	> 35	> 35
	0.3	< 35	24632	< 17	< 17
	0.5	< 35	26015	< 35	21955
	0.8	< 35	27075	< 35	20921
	1	< 35	26935	< 35	21283
PPD 2	0.1	< 35	27240	< 35	21395
	0.3	< 35	29207	< 35	23860
	0.5	< 35	29251	< 35	22444
	0.8	< 35s	34069	< 35	23059
	1	< 35s	32415	< 35	23930
PPD 3	0.1	< 35	29269	< 35	20689
	0.3	< 35	29921	< 35	23499
	0.5	< 35	30154	< 35	21966
	0.8	< 35	29872	< 35	21750
	1	< 35s	30132	< 35	21093
PPD 4	0.1	< 35s	53768	< 35	24426
	0.3	< 35	32236	< 35	24440
	0.5	< 35	32060	< 35	28805
	0.8	< 35	38423	< 70	< 70
	1	< 35s	42009	< 105	< 105
PPD 5	0.1	< 35	26492	< 35	22007
	0.3	< 35	28116	< 35	23127
	0.5	< 35	27121	< 35	22042
	0.8	< 35	26869	< 35	21616
	1	< 35	28800	< 35	21935
PPD 6	0.1	< 35	26950	< 35	22111
	0.3	< 35	28884	< 35	23837
	0.5	< 35	28630	< 35	21966
	0.8	< 35	29429	< 35	22693
	1	< 35	28522	< 35	22640
PPD 7	0.1	< 35	24529	< 140	214078
	0.3	< 35	24646	< 35	30043
	0.5	< 35	24468	< 35	20935
	0.8	< 35	26558	< 35	21343
	1	< 35	26745	< 35	21539

[0098] 注释：带阴影的数据指粘性失效。所使用的 PPD 代表常规技术（包括基于 FVA 和 PMA 的聚合物）。

[0099] 可以看出，本发明的 VI 改进剂对基础油和 PPD 的选择的敏感性低于高乙烯 OCP VII。

[0100] 实施例 3

[0101] 有两种工业上公认的用于确定已使用的油的低温粘度性能的发动机测试。在 PCMO 配方的评价中，已使用的油的低温粘度性能是使用经 API 验证的双长度顺序 IIIF 测试 (double length sequence IIIF test) 确定的。对于 HDD 配方的评价而言，依赖于 Mack

T10A 测试。已使用的油在发动机测试中产生并随后测试低温粘度性能。对于双长度顺序 IIIF 测试,通过测试要求已使用的油低温粘度、特别是 CCS 和 MRV-TP1 不恶化超过一个 W 级别。为了通过 Mack T-10A 测试,当在 -20°C 下测试时,不论 W 级别如何,已使用的油的 MRV-TP1 粘度不能超过 25,000cP 而不产生屈服应力失效。

[0102] 制备两种含 100% Group-II 基础油的 5W30 配方。两种配方除 VI 改进剂之外是相同的。一种配方物与高乙烯 OCP (对比材料 4, 乙烯含量为 58 重量%, M_n 为 135,000) 混合,另一种与发明的 VI 改进剂 (发明材料 1) 混合。对两种配方物进行双长度顺序 IIIF 测试,测定所使用的有的粘度,已使用的油的 kv_{40} 和 MRV-TP1 结果见表 4。

[0103] 表 4

[0104]

VM 测试小时数	发明材料 1		对比材料 4	
	kv_{40} 增加 (%)	MRV-TP1 粘度 (cP)	kv_{40} 增加 (%)	MRV-TP1 粘度 (cP)
0	----	10900	----	6410
10	-3.9	12000	2.0	7850
20	-6.3	12900	8.6	10200
30	-6.2	14700	16.6	12200
40	-4.5	15200	21.9	13600
50	-1.7	15000	26.6	16100
60	0.9	15600	29.5	17000
70	5.1	16300	35.5	18200
80	8.5	17600	40.4	22300
90	11.6	19000	45.3	23300
100	14.8	19600	51.0	25900
110	20.0	20800	58.0	30200
120	31.4	24200	64.4	35200
130	54.5	32000	72.7	49200
140	92.8	45500	83.9	65300
150	153.6	70900	92.7	86500
160	243.9	112500	105.9	10200

[0105] 如表 4 中数据所示,对于作为 VII 包含发明材料 1 的润滑油,MRV-TP1 粘度随着 kv_{40} 线性增加,并且 MRV-TP1 在 kv_{40} 升高至约 120% 时超过其上限 (60,000cP)。对于与高乙烯 VII 混合的油 (对比材料 4),MRV-TP1 粘度比 kv_{40} 变坏得快得多,并且在对应于 kv_{40} 增加仅约 85% 时升高到 60,000cP 以上。因此,可以看到,对于本发明的 VI 改进剂的已使用的油的低温粘度比高乙烯含量 OCP 的好。

[0106] 实施例 4

[0107] 对于 HDD 配方, MackT-10A 的通过是对已使用的油的低温粘度的唯一的要求。已经公认,在测试后加入 PPD 等价于测试含有 PPD 的油。将所有测试的油在 15W40 HDD 配方中与相同的 DI (分散抑制剂) 包和基础油混合。表 5 中显示了新鲜的和测试后的、与不含丁二烯的对比材料 2 和发明材料 1 相混合的油的 PPD 响应状况。可以看到包含发明材料 1 的油的低温可泵性等价于包含对比材料 2 的油。

[0108] 表 5

[0109]

VM	对比材料 2					发明材料 1			
	处理物	新鲜油		已使用的油		新鲜油		已使用的油	
		Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)
PPD 1	0.1	< 35	26194	< 35	16436	< 35	26354	< 35	13549
	0.3	< 35	24632	< 35	16894	< 35	25971	< 35	14561
	0.5	< 35	26015	< 35	16130	< 35	26917	< 35	14578
	0.8	< 35	27075	< 35	16004	< 35	26983	< 35	14569
	1	< 35	26935	< 35	15927	< 35	27454	< 35	14726
PPD 2	0.1	< 35	27240	< 35	15136	< 35	28334	< 35	13678
	0.3	< 35	29207	< 35	16362	< 35	28239	< 35	14774
	0.5	< 35	29251	< 35	16201	< 35	27834	< 35	15582
	0.8	< 35s	34069	< 35	15767	< 35	29185	< 35s	16071
	1	< 35s	32415	< 35	17040	< 35	30161	< 35s	16694
PPD 3	0.1	< 35	29629	< 35	14000	< 35	27945	< 35	14081
	0.3	< 35	29921	< 35	15867	< 35	27172	< 35	15058
	0.5	< 35	30154	< 35	16108	< 35	27312	< 35	15058
	0.8	< 35	29872	< 35	15813	< 35	27725	< 35	15298
	1	< 35s	30132	< 35	15509	< 35	27679	< 35	15201
PPD 4	0.1	< 35s	53768	< 35	15538	< 35	52715	< 35	14961
	0.3	< 35	32236	< 35	16614	< 35	31497	< 35	15868
	0.5	< 35	32060	< 35s	18013	< 35	32100	< 70	15000
	0.8	< 35	38423	< 70	19644	< 35	38124	< 105	15000
	1	< 35s	42009	< 70	23481	< 35	41886	< 105	15000
PPD 5	0.1	< 35	26492	< 35	14820	< 35	27272	< 35	13566
	0.3	< 35	28116	< 35	15256	< 35	26557	< 35	14616
	0.5	< 35	27121	< 35	15266	< 35	25646	< 35	14742
	0.8	< 35	26869	< 35	15641	< 35	27554	< 35	15329
	1	< 35	28800	< 35	15793	< 35	27241	< 35	15116
PPD 6	0.1	< 35	26950	< 35	17846	< 35	27874	< 35	14188
	0.3	< 35	28884	< 35	17872	< 35	26589	< 35	14925
	0.5	< 35	28630	< 35	18512	< 35	25960	< 35	15013
	0.8	< 35	29429	< 35	19186	< 35	28625	< 35	16451
	1	< 35	28522	< 35	20241	< 35	29795	< 35	17132
PPD 7	0.1	< 35	24529	< 35	14592	< 35	27761	< 35	13410
	0.3	< 35	24646	< 35	14841	< 35	25341	< 35	14406
	0.5	< 35	24468	< 35	15357	< 35	25004	< 35	14732
	0.8	< 35	26558	< 35	15757	< 35	25181	< 35	14702
	1	< 35	26745	< 35	16175	< 35	24379	< 35	14381

[0110] 注释：带阴影的数据指粘性失效。

[0111] 以下表 6 显示了新鲜的和测试后的、与发明材料 1 和剪切稳定高乙烯 OCP 聚合物（对比材料 3）相混合的油的 PPD 响应状况。对于含发明材料 1 的油，基于油的低温可泵性而产生的对 PPD 的偏爱不变，另一方面，与对比材料 4 项混合的油的低温可泵性灾难性地失效，这是由于屈服应力的存在，并且对于这一问题的合适的 PPD 解决方案是有限的。

[0112] 表 6

[0113]

VM	发明材料 1					对比材料 4				
	处理物	新鲜油		已使用的油		新鲜油		已使用的油		
		Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)	Y.S.	粘度 (cP)	
PPD 1	0.1	< 35	26194	< 35	16436	< 35	20599	< 35	14574	
	0.3	< 35	24632	< 35	16894	< 35	20031	< 35	16824	
	0.5	< 35	26015	< 35	16130	< 35	20118	< 35	< 70	
	0.8	< 35	27075	< 35	16004	< 35	19354	< 35	< 70	
	1	< 35	26935	< 35	15927	< 35	19381	< 35	< 70	
PPD 2	0.1	< 35	27240	< 35	15136	< 35	20399	< 35	< 70	
	0.3	< 35	29207	< 35	16362	< 35	22488	< 35	< 70	
	0.5	< 35	29251	< 35	16201	< 35	23268	< 35	< 70	
	0.8	< 35	34069	< 35	15767	< 35	23235	< 35	< 70	
	1	< 35	32415	< 35	17040	< 35	22592	< 35	< 70	
PPD 3	0.1	< 35	29629	< 35	14000	< 35	21164	< 35	< 70	
	0.3	< 35	29921	< 35	15867	< 35	21341	< 35	< 70	
	0.5	< 35	30154	< 35	16108	< 35	22170	< 35	< 70	
	0.8	< 35	29872	< 35	15813	< 35	21990	< 35	18316	
	1	< 35	30132	< 35	15509	< 35	20401	< 35	< 70	
PPD 4	0.1	< 35	53768	< 35	15538	< 35	38313	< 35	< 70	
	0.3	< 35	32236	< 35	16614	< 35	23529	< 35	< 70	
	0.5	< 35	32060	< 35	18013	< 35	25318	< 35	< 70	
	0.8	< 35	38423	< 70	19644	< 35	30119	< 35	< 70	
	1	< 35	42009	< 70	23481	< 35	33421	< 35	< 70	
PPD 5	0.1	< 35	26492	< 35	14820	< 35	21290	< 35	< 70	
	0.3	< 35	28116	< 35	15256	< 35	22036	< 35	< 70	
	0.5	< 35	27121	< 35	15266	< 35	21890	< 35	< 70	
	0.8	< 35	26869	< 35	15641	< 35	20988	< 35	< 70	
	1	< 35	28800	< 35	15793	< 35	20549	< 35	< 70	
PPD 6	0.1	< 35	26950	< 35	17846	< 35	18283	< 35	< 70	
	0.3	< 35	28884	< 35	17872	< 35	21460	< 35	< 70	
	0.5	< 35	28630	< 35	18512	< 35	21854	< 35	< 70	
	0.8	< 35	29429	< 35	19186	< 35	22993	< 35	< 70	
	1	< 35	28522	< 35	20241	< 35	23940	< 35	< 70	
PPD 7	0.1	< 35	24529	< 35	14592	< 35	21224	< 35	< 70	
	0.3	< 35	24646	< 35	14841	< 35	20462	< 35	< 70	
	0.5	< 35	24468	< 35	15357	< 35	19814	< 35	< 70	
	0.8	< 35	26558	< 35	15757	< 35	18393	< 35	< 70	
	1	< 35	26745	< 35	16175	< 35	19755	< 35	< 70	

[0114] 注释:带阴影的数据指粘性失效。

[0115] 所提供的数据显示,本发明的 VI 改进剂提供了高乙烯含量 OCP VI 改进剂的增稠效率而没有 CSS 上的弊端,以及异戊二烯和异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物 VI 改进剂的低温性能和改善了的增稠效率。

[0116] 此处描述的所有专利、文章和其它材料的公开内容全文引入本文。本发明的原理、优选的实施方案和操作方式已记载于前面的说明书中。申请人所提交的是他们的发明,然而,不能将其解释为仅限于所公开的特殊实施方案,因为应该将所公开的实施方案看作是说明性的而不是限制性的。本领域的技术人员可以在不偏离本发明的精神实质的前提下进行改变。另外,当被用于描述组分(例如 VI 改进剂、PPD 和油)的组合时,术语“包含”应被解释为包含由所述组分的混合制得的组合物。