



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101085940 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200710126381. 8

C10N 40/25(2006. 01)

(22) 申请日 2003. 07. 29

C10N 30/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

10/209, 522 2002. 07. 30 US

(62) 分案原申请数据

03152339. 0 2003. 07. 29

(56) 对比文件

CN 100564499 C, 2009. 12. 02, 权利要求书.

CN 101085941 A, 2007. 12. 12, 权利要求 6.

审查员 扈智静

(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·D·理查 J·G·班塞尔

J·埃莫特 G·P·菲特曼

A·古特雷斯 M·D·欧文

C·J·洛克 M·T·米诺蒂

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

C10M 145/14(2006. 01)

F02D 43/02(2006. 01)

C10M 143/12(2006. 01)

C10M 143/10(2006. 01)

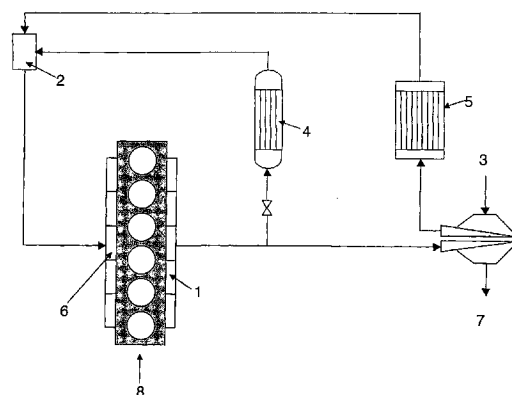
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

配有 EGR 的柴油机以及润滑油组合物

(57) 摘要

对于配有按冷凝方式操作的 EGR 系统的重载柴油机所应用的润滑油组合物来说, 由烟灰引起的运动粘度增加可以通过选择粘度调节剂、润滑油流动改进剂、清净剂及分散剂而得到改善。



1. 一种操作配有废气循环系统的重型柴油机的方法,其中在所述废气循环系统中吸入的空气和 / 或废气循环物流在至少 10% 所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,并且至少 15,000 英里不用更换润滑油,所述方法包括利用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物含有大量润滑粘度的油和少量的一种或多种中性和过碱性的含金属的清净剂,其中一种或多种清净剂的 50% -100% 为酚盐和 / 或水杨酸盐清净剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中一种或多种清净剂的 50% -100% 为酚盐清净剂。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述润滑油组合物进一步含有少量的一种或多种含氮分散剂,其中超过 50wt% 的分散剂氮是非碱性的。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述含氮分散剂为聚烯基琥珀酰亚胺与封端剂的反应产品,所述封端剂选自互变异构的乙酰乙酸酯、福尔马林、甲酸、环氧化物、丙烯腈、乙二醇酸、碳酸酯、马来酸酐和琥珀酸酐。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述碳酸酯为乙烯基碳酸酯。

6. 权利要求 4 的方法,其中所述封端剂选自乙基乙酰乙酸酯、乙烯基碳酸酯、福尔马林、甲酸和环氧化物。

配有 EGR 的柴油机以及润滑油组合物

[0001] 本申请为分案申请,其母案申请的申请号为 03152339.0,申请日为 2003 年 7 月 29 日,发明名称为“配有 EGR 的柴油机以及润滑油组合物”。

[0002] 本发明涉及配有废气循环 (EGR) 系统的重型柴油 (HDD) 机,以及在这种发动机中提供改进的操作性能的润滑油组合物。更具体地,本发明涉及配有 EGR 系统的压缩点火内燃机,在所述系统中吸入的空气和 / 或废气循环物流在操作 (冷凝模式) 过程中被冷却至露点以下,所述内燃机用润滑油组合物润滑,而所述润滑油组合物在该发动机中经过至少 15,000 英里的消耗期仍能提供可接受的操作性能。

[0003] 发明背景

[0004] 环境问题促使人们不断努力降低压缩点火 (柴油机) 内燃机的 NO_x 排放量。用于降低重型柴油机 NO_x 排放量的最新技术称为废气循环或 EGR。EGR 通过向引入发动机燃烧室的空气 - 燃料进料中加入不可燃组分 (废气) 而降低 NO_x 排放量。这样降低了最高火焰温度及 NO_x 产生量。除了 EGR 的简单稀释效果外,通过在将废气返回发动机之前对其进行冷却可更大幅度地降低 NO_x 排放量。更冷的吸入进料使汽缸填充得更好,并因而改进了发电能力。另外,由于 EGR 组分比空气和燃料混合物进料具有更高的比热值,因而 EGR 气体进一步冷却燃烧混合物,从而在固定的 NO_x 生成水平下产生更大的发电能力以及达到更好的燃料经济性。

[0005] 柴油燃料含有硫。即使“低硫”柴油燃料也含有 300-400ppm 硫。当燃料在发动机中燃烧时,这些硫转化为 SO_x 。另外,烃燃料燃烧的一种主要副产品是水蒸汽。因此,废气物流中含有一定浓度的 NO_x 、 SO_x 和水蒸汽。在过去,这些物质的存在没有产生问题,这是因为废气保持在极热的状态,这些组分在分散的气态下排放。但当发动机配有 EGR 并且 EGR 物流在返回发动机之前被冷却时, NO_x 、 SO_x 和水蒸汽混合物被冷却至露点以下,从而造成水蒸汽冷凝。这种水与 NO_x 和 SO_x 组分反应,从而在 EGR 物流中形成硝酸和硫酸的烟雾。

[0006] 在这些酸存在时,已经发现润滑油组合物中的烟灰浓度积累得很快,并且在所述条件下,即使在相对少量的烟灰存在时 (例如 3wt% 的烟灰),润滑油组合物的运动粘度 (kv) 也会增大到不能接受的水平。由于润滑剂粘度增加对其性能有负面影响,甚至可能造成发动机故障,因此使用在至少部分操作时间内按冷凝模式操作的 EGR 系统需要经常更换润滑油。API-CI-4 油是特别针对配有按冷凝模式操作的 EGR 的发动机开发的,已经发现其不能解决这一问题。另外还发现简单地加入其它分散剂也是无效的。

[0007] 因此,有利的是确定润滑油组合物,所述润滑油组合物能够在配有按冷凝模式操作的 EGR 系统的重型柴油机中更好地起作用。已经令人惊奇地发现,通过选择确定的添加剂,具体为确定的粘度调节剂和 / 或清净剂,可以改善与应用发动机相关的润滑油粘度的迅速增加,其中所述发动机配有按冷凝模式操作的 EGR 系统。

[0008] 发明概述

[0009] 按照本发明的第一个方面,提供了一种配有废气循环系统的重型柴油机,其中所述废气循环系统中吸入的空气和 / 或废气循环物流在至少 10% 所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,所述发动机用润滑油组合物润滑,所述润滑油组合物含有大量润滑粘

度的油、以及少量的一种或多种高分子量聚合物,所述聚合物包括(i)加氢的聚(单乙烯基芳烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中加氢的聚(单乙烯基芳烃)链段占共聚物的至少约20wt%;(ii)含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮的杂环基团或酯键的烯烃共聚物,和/或(iii)具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物的衍生物。

[0010] 按照本发明的第二个方面,提供一种如第一个方面中所描述的发动机,其中润滑油组合物进一步含有少量的一种或多种中性和过碱性的含金属的清净剂,其中一种或多种清净剂的约50%-100%为酚盐和/或水杨酸盐清净剂。

[0011] 按照本发明的第三个方面,提供了一种配有废气循环系统的重型柴油机,其中所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少10%所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,所述发动机用润滑油组合物润滑,所述润滑油组合物含有大量润滑粘度的油、以及少量的一种或多种中性和过碱性的含金属的清净剂,其中一种或多种清净剂的约50%-100%为酚盐和/或水杨酸盐清净剂。

[0012] 按照本发明的第四个方面,提供一种如第三个方面中所描述的发动机,其中润滑油组合物进一步含有少量的一种或多种高分子量聚合物,所述聚合物包括(i)加氢的聚(单乙烯基芳烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中加氢的聚(单乙烯基芳烃)链段占共聚物的至少约20wt%;(ii)含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮的杂环基团或酯键的烯烃共聚物,和/或(iii)具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物的衍生物。

[0013] 按照本发明的第五个方面,提供了一种配有废气循环系统的重型柴油机,其中所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少10%所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,所述发动机用润滑油组合物润滑,所述润滑油组合物含有大量润滑粘度的油、以及少量的一种或多种含氮的分散剂,其中超过50wt%的分散剂氮是非碱性的。

[0014] 按照本发明的第六个方面,提供一种操作重型柴油机的方法,所述柴油机配有废气循环系统,在所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少10%所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,而且至少15,000不用更换润滑油,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物含有大量润滑粘度的油、以及少量的一种或多种高分子量聚合物,所述聚合物包括(i)加氢的聚(单乙烯基芳烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中加氢的聚(单乙烯基芳烃)链段占共聚物的至少约20wt%;(ii)含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮的杂环基团或酯键的烯烃共聚物,和/或(iii)具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物的衍生物。

[0015] 按照本发明的第七个方面,提供一种如第六个方面中所描述的方法,其中润滑油组合物进一步含有少量的一种或多种中性和过碱性的含金属的清净剂,其中一种或多种清净剂的约50%-100%为酚盐和/或水杨酸盐清净剂。

[0016] 按照本发明的第八个方面,提供了一种操作重型柴油机的方法,所述柴油机配有废气循环系统,在所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少10%所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,而且至少15,000不用更换润滑油,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物含有大量润滑粘度的油、以及少量的一种或多种中性和过碱性的含金属的清净剂,其中一种或多种清净剂的约50%-100%为酚盐和/或水杨酸盐清净剂。

[0017] 按照本发明的第九个方面,提供一种如第八个方面中所描述的方法,其中润滑油

组合物进一步含有少量的一种或多种高分子量聚合物,所述聚合物包括(i)加氢的聚(单乙烯基芳烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中加氢的聚(单乙烯基芳烃)链段占共聚物的至少约20wt%;(ii)含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮的杂环基团或酯键的烯烃共聚物,和/或(iii)具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物的衍生物。

[0018] 按照本发明的第十个方面,提供了一种操作重型柴油机的方法,所述柴油机配有废气循环系统,在所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少10%所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下,而且至少15,000不用更换润滑油,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物含有大量润滑粘度的油、以及少量的一种或多种含氮的分散剂,其中超过50wt%的分散剂氮是非碱性的。

[0019] 通过参考如下说明书将会理解本发明的其它和进一步的目的、优点和特点。

[0020] 附图的简要描述

[0021] 图1示意性描述了配有废气循环系统的重型柴油机的操作,所述废气循环系统任选按冷凝模式操作,其中吸入的空气和/或废气循环物流被冷却至露点以下。

[0022] 发明的详细描述

[0023] 参考图1可以对配有EGR的重型柴油机的操作进行最好的描述。在该发动机中,部分废气从发动机8的废气总管1被引入到EGR混合器2中,其中部分导入EGR系统的废气与通过空气入口3提供的燃烧空气混合,从而形成空气/废气混合物。部分废气和燃烧空气在混合前优选分别在EGR冷却器4和后冷器5中冷却。最优选的是这部分导入EGR系统的废气和/或吸入的空气将被冷却到一定程度,从而使离开EGR混合器2的空气/废气混合物至少在10%所述发动机的操作时间内在露点以下。将空气/废气混合物加到发动机8的吸气总管6中,与燃料混合并燃烧。没有引入到EGR系统的废气通过废气出口7排出。当利用本发明的润滑油组合物润滑时,该发动机可以操作至少约15,000英里,优选为至少约20,000英里,更优选为约20,000至约40,000英里,而不需要更换润滑油。

[0024] 用于实施本发明的润滑粘度的油的粘度范围可以为轻馏分矿物油至重润滑油,如汽油机油、矿物润滑油和重型柴油。通常油的粘度范围在100℃下测量为约2mm²/s(厘沲)至约40mm²/s,具体为约3mm²/s至约20mm²/s,最优选为约4mm²/s至约10mm²/s。

[0025] 天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油);煤油和加氢精制的、溶剂处理或酸处理的链烷、环烷及链烷-环烷混合类的矿物油。由煤和页岩得到的润滑粘度的油也可以用作有用的基础油。

[0026] 合成润滑油包括烃油和卤代烃油如聚合的和共聚的烯烃(如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯代的聚丁烯、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、联三苯、烷基化的多酚);以及烷基化的二苯醚和烷基化的二苯基硫及其衍生物、其类似物和同系物。

[0027] 其终端羟基已经被酯化、醚化等改性了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。其例子包括由氧化乙烯和氧化丙烯聚合制备的聚氧亚烷基聚合物、以及聚氧亚烷基聚合物的烷基和芳基醚(例如分子量为1000的甲基聚异-丙二醇醚或分子量为1000-1500的聚乙二醇二苯醚);及其单-和多羧酸酯,例如四乙二醇的乙酸酯、混合的C₃-C₈脂肪酸酯以及C₁₃含氧酸二酯。

[0028] 另一类合适的合成润滑油包括二羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和

烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二 (sebacic) 酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸) 与各种醇 (例如丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇) 的酯。这些酯的具体例子包括己二酸二丁酯、癸二酸二 (2-乙基己基) 酯、富马酸二-n-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、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯、以及通过 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四乙二醇和 2 摩尔 2-乙基己酸反应所形成的复合酯。

[0029] 用作合成油的酯还包括由 C_5 - C_{12} 单羧酸与多醇和多醇酯, 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等制备的那些。

[0030] 硅基油如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基硅油和硅酸酯油为另一类有用的合成润滑油; 这种油包括四乙基硅酸酯、四异丙基基硅酸酯、四-(2-乙基己基) 硅酸酯、四-(4-甲基-2-乙基己基) 硅酸酯、四-(p-叔-丁基-苯基) 硅酸酯、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。其它的合成润滑油包括含磷酸的液态酯 (例如三甲苯基磷酸酯、三辛基磷酸酯、癸基磷酸的二乙基酯) 和聚合的四氢呋喃。

[0031] 未精制的、精制的和再精制的油可以用于本发明的润滑剂中。未精制的油为那些未经进一步纯化处理从天然或合成源得到的油。例如直接由干馏操作得到的页岩油; 直接由精馏得到的石油; 或直接由酯化作用及用过的未经进一步处理得到的酯油将是未精制油。精制油与未精制油类似, 只是该油在一个或多个纯化步骤中进行了进一步处理从而改进了一种或多种特性。对本领域的熟练技术人员来说, 多种这类纯化技术如精馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗透都是已知的。再精制油通过与提供精制油所应用的类似方法来得到, 但所述方法由已经用过的油开始。这种再精制油也称为回收油或再生油, 并且经常应用脱除废添加剂和油破坏产品的技术对其进行附加处理。

[0032] 润滑粘度的油可以含有第 I 族、II 族、III 族、IV 族或 V 族的基础原料或者上述基础原料的基础油共混物。优选地, 所述润滑粘度的油为第 II 族、III 族、IV 族或 V 族的基础原料、或其混合物、或第 I 族基础原料与一种或多种第 II 族、III 族、IV 族或 V 族基础原料的混合物。所述基础原料或基础原料共混物的饱和物含量优选为至少 65%, 更优选为至少 75%, 最优选为至少 85%。优选地, 所述油或油共混物的硫含量低于 1wt%, 优选低于 0.6wt%, 最优选低于 0.3wt%。

[0033] 油或油共混物的挥发度应用 NOACK 试验 (ASTM D5880) 测量时, 优选低于或等于 30%, 更优选低于或等于 25%, 进一步优选低于或等于 20%, 最优选低于或等于 16%。优选地, 所述油或油共混物的粘度指数 (VI) 为至少 85, 优选为至少 100, 最优选为约 105-140。

[0034] 本发明中基础原料和基础油的定义与美国石油协会 (American Petroleum Institute) (API) 的出版物中所定义的相同, 即“发动机油许可及认证体系 (Engine Oil Licensing and Certification System)”, 工业服务部 (Industry Services Department), 第十四版, 1996 年 12 月, 附件 1, 1998 年 12 月。所述出版物将基础原料分类如下:

[0035] a) 第 I 组基础原料含有低于 90% 的饱和物和 / 或超过 0.03% 的硫, 并且用表 1 中所规定的测试方法时其粘度指数大于或等于 80 且低于 120。

[0036] b) 第 II 组基础原料含有大于或等于 90% 的饱和物及低于或等于 0.03% 的硫, 并且用表 1 中所规定的测试方法时其粘度指数大于或等于 80 且低于 120。

[0037] c) 第 III 组基础原料含有大于或等于 90% 的饱和物及低于或等于 0.03% 的硫, 并且用表 1 中所规定的测试方法时其粘度指数大于或等于 120。

[0038] d) 第 IV 组基础原料为聚 α -烯烃 (PAO)。

[0039] e) 第 V 组基础原料包括在第 I、II、III 或 IV 组中未包括的所有其它基础原料。

[0040] 表 1—基础原料的分析方法

[0041]

性质	测试方法
饱和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

[0042] 通过向其中引入一定的用作粘度调节剂 (VM) 或粘度指数改进剂 (VII) 的聚合物材料, 基础原料的粘度指数将会增加或得到改善。通常用作粘度调节剂的聚合物材料为那些数均分子量 (M_n) 为约 5,000 至约 250,000, 优选为约 15,000 至约 200,000, 更优选为约 20,000 至约 150,000 的物质。这些粘度调节剂可以用接枝材料如马来酸酐接枝, 并且接枝后的材料可以与胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应, 从而形成多官能团的粘度调节剂 (分散剂-粘度调节剂)。

[0043] 降倾点剂 (PPD) 另外也称为润滑油流动改进剂 (LOFI) 会降低温度。与 VM 相比, LOFI 通常具有较低的数均分子量。与 VM 类似, LOFI 可以用接枝材料如马来酸酐接枝, 并且接枝后的材料可以与胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应, 从而形成多官能团的添加剂。

[0044] 聚合物的分子量, 具体为 $\overline{M}_n$, 可以通过各种已知的技术来确定。一种适宜的方法为凝胶渗透色谱法 (GPC), 其进一步提供分子量分布信息 (参见 W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern SizeExclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979)。确定分子量具体为低分子量聚合物, 另一种有用的方法是蒸汽压渗透法 (参见 ASTM D3592)。

[0045] 可以用作本发明的“高分子聚合物”的一类聚合物为加氢的聚 (单乙烯基芳烃) 和聚 (共轭二烯) 的共聚物, 其中加氢的聚 (单乙烯基芳烃) 链段占共聚物的至少约 20wt% (在下文中为“聚合物 (i)”)。这种聚合物在润滑油组合物中可以用作粘度调节剂, 并且可以按 SV151 (InfineumUSA L.P.) 商购得到。用于形成这种材料的优选的单乙烯基芳烃单体包括苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、烷氧基取代的苯乙烯、乙烯基萘和烷基取代的乙烯基萘。所述烷基和烷氧基取代基通常可以包括 1-6 个碳原子, 优选为 1-4 个碳原子。如果存在的话, 每个分子中烷基或烷氧基取代基的个数可以为 1-3 个, 优选为 1 个。

[0046] 用于形成这类材料的优选的共轭二烯单体包括含有 4-24 个碳原子的共轭二烯如 1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、甲基戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、及 4,5-二乙基-1,3-辛二烯。

[0047] 优选的为包括至少一个聚 (单乙烯基芳烃) 嵌段和至少一个聚 (共轭二烯) 嵌段的嵌段共聚物。优选的嵌段共聚物为选自通式 AB 的那些, 其中 A 代表主要为聚 (单乙烯基芳烃) 的嵌段聚合物, B 代表主要为聚 (共轭二烯) 的嵌段。

[0048] 优选地, 聚 (共轭二烯) 嵌段被部分或全部加氢。更优选地, 单乙烯基芳烃为苯乙

烯和/或烷基取代的苯乙烯,特别是苯乙烯。优选的共轭二烯为那些含有4-12个碳原子,更优选为4-6个碳原子的物质。异戊二烯和丁二烯是最优选的共轭二烯单体。优选对聚(异戊二烯)进行加氢。

[0049] 嵌段共聚物和选择性加氢的嵌段共聚物在本领域中是已知的,并且可以商购得到。这种嵌段共聚物可以利用碱金属引发剂如仲丁基锂通过阴离子聚合反应而制备,例如在US4,764,572、US3,231,635、US3,700,633和US5,194,530中所述。

[0050] 嵌段共聚物的聚(共轭二烯)嵌段可以被选择性加氢,通常加氢到嵌段中剩余的烯基不饱和键降低至加氢前不饱和键含量的至多20%,更优选为至多5%,最优选为至多2%。这些共聚物的加氢可以应用多种已经确立好的方法进行,所述方法包括在催化剂如阮内镍(RaneyNickel)、贵金属如铂等、可溶性过渡金属催化剂以及钛催化剂存在时加氢,如US5,299,464所述。

[0051] 可以应用与二价偶合剂的序列聚合反应或反应来形成直链聚合物。已知偶合剂可以通过具有两个独立的可聚合乙烯基团的单体如二乙烯基苯的聚合反应原位生成,从而提供具有约6至约50个臂的星形聚合物。含有2-8个官能团的二-和多价偶合剂以及形成星形聚合物的方法是公知的,并且这些物质可以商购得到。

[0052] 用于实施本发明的第二类聚合物为含有分散基团如烷基或芳基胺、酰胺基、含氮杂环基团或酯键的烯烃共聚物(OCP)(下文称为“聚合物(ii)”)。所述烯烃共聚物可以包括烯烃单体的任意组合,但最常用的是乙烯和至少一种其它 α -烯烃的组合。所述的至少一种其它 α -烯烃单体通常为具有3-18个碳原子的 α -烯烃,并且最优选为丙烯。正如所公知的,乙烯和高级 α -烯烃如丙烯的共聚物通常包括其它的可聚合单体。典型的这些其它单体为非共轭的二烯,如下述非限定性的例子:

[0053] a. 直链二烯如1,4-己二烯和1,6-辛二烯;

[0054] b. 带支链的非环状二烯如5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯,以及二氢月桂烯(dihydro-myrcene)和dihydroocinenene的异构体混合物。

[0055] c. 单环的脂环族二烯如1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯及1,5-环十二碳二烯;

[0056] d. 多环的脂环族稠环和桥环二烯如四氢茚、甲基四氢茚、双环戊二烯、双环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯、链烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚丙基-2-降冰片烯、5-异亚丙基(proylydene)-2-降冰片烯、5-(4-亚环戊基(pentyenyl))-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯。

[0057] 在通常应用的非共轭二烯中,在其应变环中含有至少一个双键的二烯是优选的。最优选的二烯为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。在共聚物中二烯的量(以重量为基准)可以为0%至约20%,并且优选为0%至约15%,最优选为0%至约10%。正如已经提到的,最优选的烯烃共聚物为乙烯-丙烯。共聚物的平均乙烯含量可以低至20wt%。优选的最低乙烯含量为约25%。更优选的最低值为30%。最大乙烯含量可以高至90wt%,优选的最大乙烯含量为85%,最优选为约80%。优选地,烯烃共聚物含有约35-75wt%乙烯,更优选为约50wt%至约70wt%乙烯。

[0058] 烯烃共聚物的分子量(数均值)可以低至2000,但优选的最低值为10,000。更

优选的最低值为 15,000, 而最优选的最小数均分子量为 20,000。据信数均分子量的最大值可以高至 12,000,000。优选的最大值为约 1,000,000, 最优选的最大值为约 750,000。对本发明的烯烃共聚物来说, 特别优选的数均分子量范围约为 50,000 到约 500,000。

[0059] 通过向聚合物骨架上连接含氮的极性部分(例如胺、胺醇或酰胺)可以使烯烃共聚物具有多个官能团。所述含氮部分通常为通式为 $R-N-R'$ R'' 的物质, 其中 R 、 R' 、 R'' 独立地为 H 的烷基、芳基。通式为 $R-R'-NH-R''-R$ 的芳胺也是合适的, 其中 R' 和 R'' 为芳基且每一个均为烷基。形成多官能团 OCP 粘度调节剂的最常用方法包括含氮的极性组分对聚合物骨架的自由基加成反应。含氮的极性组分可以应用聚合物内的双键(即 EPDM 聚合物的二烯部分的双键)连接到聚合物上, 或者通过使聚合物与提供含有双键的桥基团的化合物(例如 US3,316,177、US3,326,804 中所述的马来酸酐, 以及 US4,068,056 中所述的羧酸和酮)反应, 并随后用含氮的极性部分对官能化的聚合物进行衍生。可以与官能化 OCP 反应的含氮化合物的更为完整的列表将在下文讨论分散剂时给出。多官能化的 OCP 以及形成这类物质的方法在本领域是已知的, 并且可以商购得到(例如 HITEC5777 从 Ethyl Corporation 购得, PA1160 为 Dutch Staaten Minen 的产品)。

[0060] 优选的为含有约 50wt% 乙烯且数均分子量为 10,000–20,000 的低乙烯烯烃共聚物, 所述共聚物用马来酸酐接枝且用氨基苯基二胺和其它分散剂胺进行胺化。

[0061] 用于实施本发明的第三类聚合物为具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物的衍生物(下文称为“聚合物(iii)”)。这些聚合物已经在润滑油组合物中用作多官能团的分散剂粘度调节剂, 并且这类低分子量聚合物已经被用作多官能团分散剂/LOFI。这类聚合物可以按 ACRYLOID954(RohMax USA Inc. 的产品)商购得到。用于形成聚合物(iii)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体以及烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体可以由相应的丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的衍生物来制备。这种酸可以用公知的和常用的技术得到。例如丙烯酸可以通过 3-羟基丙腈的酸性水解和脱水来制备, 或者通过 β -丙醇酸内酯的聚合以及聚合物的分解精馏而形成丙烯酸。甲基丙烯酸可以利用金属次氯酸盐氧化甲基 α -烷基乙基酮、用五氧化二磷使羟基异丁酸脱水、或水解丙酮合氰化氢来制备。

[0062] 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体可以通过使丙烯酸或甲基丙烯酸酯与所希望的伯醇按常规的酯化反应进行反应而制备, 所述酯化反应用酸优选为 p-甲苯磺酸催化, 并且利用 MEHQ 或对苯二酚抑制聚合反应。合适的烷基丙烯酸酯或烷基甲基丙烯酸酯在其烷基碳链中含有约 1 至约 30 个碳原子。初始醇的典型例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、辛醇、异-辛醇、异癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、辛醇、月桂醇、肉豆蔻醇、十五烷醇、棕榈醇和硬脂醇。初始醇可以与丙烯酸或甲基丙烯酸反应, 从而分别形成所希望的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这些丙烯酸酯聚合物的数均分子量(M_n)可以为 10,000–1,000,000, 并且该分子量范围优选为约 200,000–600,000。

[0063] 为了提供带有分散基团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 使丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体与含胺的单体共聚, 或者提供丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯主链聚合物, 使之含有适合于接枝的孔位, 然后通过聚合含胺单体使含胺的支链接枝到主链上。

[0064] 含胺单体的例子包括氨基取代的碱性烯烃如 p-(2-二乙基氨基乙基)苯乙烯; 具有可聚合的烯键式不饱和取代基的碱性含氮杂环类如乙烯基吡啶或乙烯基吡咯烷酮; 氨基醇与不饱和羧酸的酯如二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯和可聚合的不饱和碱性胺如烯丙基

胺。

[0065] 优选的聚合物 (iii) 材料包括由醇的共混物制得的聚甲基丙烯酸酯的共聚物, 所述酯的平均碳数为 8-12, 且含 0.1-0.4wt% 氮。

[0066] 最优选的聚甲基丙烯酸酯共聚物是由醇的共混物制得的, 所述酯的平均碳数为 9-10, 且含 0.2-0.25wt% 氮, 其存在形式为 N-N 二甲基氨基烷基甲基丙烯酸酯。

[0067] 以聚合物的重量为基准, 用于实施本发明的润滑油组合物含有其量为约 0.10wt% 至约 2wt% 的聚合物 (i)、(ii)、(iii) 或其混合物, 更优选为约 0.2wt% 至约 1wt%, 最优选为约 0.3wt% 至约 0.8wt%。另外在讨论多官能团组分时, 具体为聚合物 (ii) 和 (iii), 所述组分的存在向润滑油组合物提供氮含量为约 0.0001wt% 至约 0.02wt%, 优选为约 0.0002wt% 至约 0.01wt%, 更优选为约 0.0003wt% 至约 0.008wt%。润滑油组合物中的聚合物 (i)、(ii)、(iii) 及其混合物不需要包括单独的 VM 和 / 或 LOFI, 并且其它 VM 如非官能化的烯烃共聚物 VM 和烷基富马酸酯 / 乙烯基乙酸酯共聚物 LOFI 可以与之组合应用。例如本发明的重型些油机可以用润滑油组合物润滑, 在所述润滑油组合物中高分子量聚合物为一种混合物, 其中包含约 10wt% 至约 90wt% 加氢苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物和约 10wt% 至约 90wt% 非官能化 OCP。

[0068] 含金属或者成灰的清淨剂同时作为减少或消除沉积的清淨剂及作为酸中和剂或防锈剂, 因而能减少磨擦和腐蚀并延长发动机的寿命。所述清淨剂通常包括一个带有长的憎水尾的极性头。所述极性头包括酸性有机化合物的金属盐。所述盐可以含有基本为化学计量的金属, 在这种情况下它们通常被认为是正常或中性盐, 并且通常具有 0-80 的总碱数或 TBN (可以按照 ASTM D2896 进行测量)。通过使过量金属化合物 (如氧化物或氢氧化物) 与酸性气体 (如二氧化碳) 反应可以结合大量金属碱。所形成的过碱性清淨剂包括作为金属碱 (如碳酸盐) 分子团外层的中性清淨剂。这种过碱性清淨剂可以具有 150 或更大的 TBN, 通常其 TBN 为 250-450 或更大。

[0069] 可以应用的清淨剂包括油溶性的中性和过碱性磺酸盐、酚盐、硫代酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐以及其它油溶性的金属羧酸盐, 具体为碱金属或碱土金属盐, 如钡、钠、钾、锂、钙和镁盐。最常用的金属为钙和镁, 二者可以同时存在于用于润滑油的清淨剂中, 以及钙和 / 或镁与钠的混合物。特别适宜的金属清淨剂是 TBN 为 20-450 的中性和过碱性磺酸钙、TBN 为 50-450 的中性和过碱性酚钙和硫代酚钙, 以及 TBN 为 20-450 的中性和过碱性水杨酸镁或钙。在一种优选的润滑油组合物中, 也可以应用这些清淨剂的组合, 不管其是过碱性或中性或两者都有。

[0070] 所述磺酸盐可以由磺酸制备, 而所述磺酸通常由烷基取代的芳烃磺化而得到, 例如那些由石油分馏或通过芳烃烷基化得到的烷基取代的芳烃。其例子包括那些通苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤素衍生物如氯苯、氯甲苯和氯萘过烷基化所得到的。所述烷基化可以在催化剂存在时利用具有约 3 至 70 个以上碳原子的烷基化试剂进行。烷芳基磺酸盐通常在每个烷基取代的芳烃部分含有约 9 至约 80 个或更多碳原子, 优选为约 16 至约 60 个碳原子。

[0071] 油溶性磺酸盐或烷芳基磺酸可以用金属氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和醚来中和。金属化合物的量按所希望的最终产品的 TBN 来选择, 但通常为化学计量所要求的量的约 100-220wt% (优选至少 125wt%)。

[0072] 酚和硫代酚的金属盐通过用合适的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应而制备,并且可以通过本领域公知的方法得到中性或过碱性产品。硫代酚可以通过使酚与硫或含硫化合物如硫化氢、硫的单卤化物或二卤化物反应而制备,所形成的产品通常为由含硫的桥桥联的 2 个或多个酚的化合物的混合物。

[0073] 羧酸盐清净剂如水杨酸盐可以通过使芳族羧酸与合适的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应而制备,并且可以通过本领域公知的方法得到中性或过碱性产品。芳族羧酸的芳族部分可以含有杂原子,例如氮和氧。这部分优选仅含碳原子;这部分更优选含有 6 个或更多个碳原子;例如苯是优选的部分。芳族羧酸可以含有一个或多个芳族部分,如一个或多个苯环,这些环为稠和的或者通过亚烷基桥相连。羧酸部分可以与芳族部分直接或间接相连。羧酸基团优选与芳族部分的碳原子例如苯环上的碳原子直接相连。更优选地,所述芳族部分还含有第二个官能团,例如羟基或磺酸根,其可以与芳族部分的碳原子直接或间接相连。

[0074] 芳族羧酸的优选例子有水杨酸及其硫代衍生物,如烷基取代的水杨酸及其衍生物。对本领域的熟练技术人员来说硫代过程,如对烷基取代的水杨酸进行硫代是公知的。水杨酸通常通过酚盐的羧基化来制备,例如通过 Kolbe-Schmitt 方法,在这种情况下,通常得到为稀释状态的与未羧基化的酚的混合物。

[0075] 在油溶性水杨酸中优选的取代基为烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中,烷基基团有利地含有 5-100 个,优选为 9-30 个,特别是 14-20 个碳原子。当其中超过一个烷基时,在所有烷基中平均碳原子数优选为至少 9 个,从而确保其足够的油溶解度。

[0076] 通常用于配制润滑油组合物的清净剂还包括利用混合的表面活性剂系统形成的“混合”清净剂,例如在美国待审专利申请 No. 09/180,435、09/180,436、US6,153,565 和 US6,281,179 中所描述的酚盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐/水杨酸盐。

[0077] 已经令人惊奇地发现,在配有废气循环系统的重型柴油机的操作过程中产生的酸存在时,一定的清净剂对于由于润滑油中存在烟灰引起的运动粘度的增长速率有明显的效果,其中在所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少 10% 所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下。具体地,已经发现在配有废气循环系统的重型柴油机中,由于润滑油组合物中的烟灰而造成的运动粘度的增加可以通过选择清净剂系统而有效地控制,所述清净剂系统中约 50%-100% 的一种或多种清净剂为酚盐和/或水杨酸盐的中性或过碱性清净剂,其中在所述废气循环系统中吸入的空气和/或废气循环物流在至少 10% 所述发动机的操作时间内被冷却至露点以下。酚盐的中性和过碱性清净剂是优选的。优选以清净剂的总重量为基准,用于本发明的润滑油组合物含有不超过约 30wt%,优选不超过约 20wt%,更优选不超过 5wt% 的磺酸盐清净剂。

[0078] 向润滑油中加入清净剂或其它添加剂、或者为稀释态的添加剂浓缩物是很常见的,当加入稀释态的添加剂浓缩物时,仅有一部分所添加的重量代表活性成分(A. I.)。例如,可以与等重量的稀释剂一起加入清净剂,在这种情况下“添加剂”为 50% A. I. 的清净剂。当用于本申请时,当用于清净剂或其它添加剂时,术语重量百分比(wt%)指的是活性组分的重量。在针对用于重型柴油机而配制的润滑油组合物中,清净剂通常占约 0.5wt% 至约 5wt%,优选为约 0.8wt% 至约 3.8wt%,最优选为约 1.2wt% 至约 3wt%。

[0079] 分散剂保持在应用过程中由于氧化而生成的不溶于油的材料处于悬浮状态,从而防止淤渣絮凝和沉淀或者沉积到金属部件上。用于本发明的分散剂包括大量含氮的无灰(不含金属)分散剂,已知这些分散剂当加入到润滑油中并用于汽油和柴油机时,能有效地减少沉积物的形成。本发明的无灰分散剂包括油溶性的聚合物长链骨架,该骨架具有能够与所要分散的颗粒相连的官能团。通常这种分散剂具有与聚合物骨架相连的胺、胺-醇或酰胺极性部分,并经常通过桥基团相连。例如无灰分散剂可以选自油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺、长链烃取代单和多羧酸或其酸酐的唑啉、长链烃的硫代羧酸酯衍生物、带有与其直接相连的多胺部分的长链脂族烃、以及通过缩合长链取代的酚与甲醛和聚亚烷基多胺形成的曼尼希缩合产品。

[0080] 通常,每个单或二羧酸生成部分会与亲核基团(胺或酰胺)反应,并且在聚烯基取代的羧酸酰化试剂中的官能团个数将决定在成品分散剂中亲核基团的个数。

[0081] 本发明分散剂的聚烯基部分的数均分子量为至少约 1800,优选为 1800-3000,例如 2000-2800,更优选为约 2100-2500,并且最优选为约 2200 至约 2400。由于分散剂的精确分子量范围取决于多个参数,包括用于得到分散剂的聚合物的类型、官能团的数量、以及所应用亲核基团的类型,因此分散剂的分子量通常以聚烯基部分的分子量表示。

[0082] 当由重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比确定时,可用于得到本发明分散剂的聚烯基部分具有窄的分子量分布(MWD),亦称为多分散性。具体地,得到本发明分散剂的聚合物的 M_w/M_n 为约 1.5 至约 2.0,优选为约 1.5 至约 1.9,最优选为约 1.6 至约 1.8。

[0083] 用于形成本发明分散剂的合适的烃或聚合物包括均聚物、共聚物或低分子量的烃。一类这种聚合物包括乙烯和/或至少一种通式为 $H_2C=CHR^1$ 的 C_3-C_{28} 的 α -烯烃的聚合物,在通式中 R^1 为含有 1-26 个碳原子的直链或支链烷基,并且其中所述聚合物含有碳-碳不饱和键,优选具有很多终端亚乙烯基不饱和键。优选地,这种聚合物包括乙烯与至少一种上述通式的 α -烯烃的共聚物,其中 R^1 为 1-18 个碳原子的烷基,并且更优选为 1-8 个碳原子的烷基,进一步优选为 1-2 个碳原子。因此有用的 α -烯烃单体和共聚单体包括,例如丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1、4-甲基戊烯-1、癸烯-1、十二碳烯-1、十三碳烯-1、十四碳烯-1、十五碳烯-1、十六碳烯-1、十七碳烯-1、十八碳烯-1、十九碳烯-1、以及它们的混合物(例如丙烯与丁烯-1的混合物等)。这些聚合物的例子如丙烯均聚物、丁烯-1均聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1共聚物、丙烯-丁烯共聚物等,其中聚合物至少含有部分终端和/或中间不饱和键。优选的聚合物为乙烯和丙烯及乙烯和丁烯-1的不饱和共聚物。本发明的共聚物可以含有少量的,例如 0-5-5mol% 的 C_4-C_{18} 非共轭二烯共聚单体。但优选的是本发明的聚合物仅包括 α -烯烃均聚物、 α -烯烃共聚单体的共聚物以及乙烯和 α -烯烃共聚单体的共聚物。用于本发明的聚合物的乙烯摩尔含量优选为 0-80%,更优选为 0-60%。当丙烯和/或丁烯-1用作乙烯的共聚单体时,虽然可以存在更高或更低的乙烯含量,但这种共聚物的乙烯含量最优选为 15-50%。

[0084] 这些聚合物可以在催化剂系统存在时,通过聚合 α -烯烃单体、或 α -烯烃单体的混合物、或包含乙烯和至少一种 C_3-C_{28} α -烯烃单体的混合物而制备,其中所述催化剂系统包括至少一种茂金属(例如环戊二烯基-过渡金属化合物)和一种铝氧烷(alumoxane)化合物。应用这种方法,可以提供其聚合物链的 95%或更多具有终端亚乙烯基类不饱和键的聚合物。具有终端亚乙烯基不饱和键的聚合物链的百分数可以通过 FTIR 光谱分析法、滴定

法、或 $C^{13}NMR$ 来确定。后一类共聚物可以用通式 $POLY-C(R^1) = CH_2$ 表征, 其中 R^1 为 C_1-C_{26} 烷基、优选为 C_1-C_{18} 烷基, 更优选为 C_1-C_8 烷基, 最优选为 C_1-C_2 烷基 (例如甲基或乙基), 并且其中 $POLY$ 代表聚合物链。 R^1 烷基的链长度将取决于在聚合反应中所选择的共聚单体。少量聚合物链可以含有终端乙烯基不饱和键即乙烯基, 也就是 $POLY-CH = CH_2$, 并且部分聚合物可以含有内部单不饱和键, 例如 $POLY-CH = CH(R^1)$, 其中 R^1 如上面所定义。这些终端不饱和的共聚物可以通过已知的茂金属化学来制备, 也可以按 US5, 498, 809、US5, 663, 130、US5, 705, 577、US5, 814, 715、US6, 022, 929 和 US6, 030, 930 所述来制备。

[0085] 另一类有用的聚合物是通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合反应制备的聚合物。这类聚合物中常见的聚合物包括在 Lewis 酸催化剂如三氯化铝或三氟化硼存在时, 由 C_4 精制物流聚合反应得到的聚异丁烯, 其中所述 C_4 精制物流中丁烯含量为约 35wt% 至约 75wt%, 异丁烯含量为约 30 至约 60wt%。制备聚 n -丁烯的优选的单体来源为石油进料物流如残油 II (Raffinate II)。这些原料在现有技术如 US4, 952, 739 中公开。聚异丁烯是本发明最优选的骨架, 这是因为其很容易通过丁烯物流的阳离子聚合反应 (例如应用 $AlCl_3$ 或 BF_3 催化剂) 得到。这种聚异丁烯通常含有位于链中的剩余的不饱和键, 其量为每个聚合物链约一个烯基双键。一种优选的实施方案应用由纯异丁烯物流或残油 I (Raffinate I) 物流制备的聚异丁烯来制备带有终端亚乙烯基烯烃的反应性异丁烯聚合物。优选地, 这些被称为高反应性聚异丁烯 (HR-PIB) 的聚合物其终端亚乙烯基含量为至少 65%, 例如 70%, 更优选为至少 80%, 最优选为至少 85%。这种聚合物的制备在 US4, 152, 499 中有述。HR-PIB 是已知的, 并且 HR-PIB 可按商品名 GlissopalTM (来自 BASF) 和 UltravisTM (来自 BP-Amoco) 商购得到。

[0086] 可以应用的聚异丁烯聚合物通常基于约 1800-3000 的烃链。生产聚异丁烯的方法是已知的。聚异丁烯可以通过卤代 (如氯代) 反应、热“烯”反应、或如下文所述应用催化剂 (如过氧化物) 进行自由基接枝而被官能化。

[0087] 应用上述三种方法中的任一种或其任意次序的组合, 可以用羧酸生成部分 (优选为酸或酸酐部分) 选择性地在聚合物或烃链上的碳-碳不饱和键位上或沿着所述链随机对烃或聚合物骨架进行官能化。

[0088] 聚合烃与不饱和羧酸、酸酐或酯的反应方法以及由这些化合物制备衍生物的方法在 US3, 087, 936、US3, 172, 892、US3, 215, 707、US3, 231, 587、US3, 272, 746、US3, 275, 554、US3, 381, 022、US3, 442, 808、US3, 565, 804、US3, 912, 764、US4, 110, 349、US4, 234, 435、US5, 777, 025、US5, 891, 953、以及 EP 0 382 450 B1、CA-1, 335, 895 和 GB-A-1, 440, 219 中公开。应用卤素辅助的官能化 (如氯代) 过程或热“烯”反应, 可以利用羧酸生成部分 (优选为酸或酸酐) 使聚合物或烃在适当条件下反应而进行官能化, 所述条件使官能团部分或试剂即酸、酸酐、酯部分等主要在碳-碳不饱和键位置 (也称为烯键或烯烃不饱和键) 处加成到聚合物或烃链上。

[0089] 选择性官能化也可以通过卤代, 例如氯代或溴代不饱和 α -烯烃聚合物达到以聚合物或烃的重量为基准为约 1-8wt%, 优选为 3-7wt% 的氯或溴来实现, 所述过程在温度为 60-250°C, 优选为 110-160°C, 例如 120-140°C 下使氯或溴通过聚合物, 过程持续约 0.5-10 小时, 优选为 1-7 小时。然后在 100-250°C, 通常约为 180°C-235°C 下, 使卤代聚合物或烃 (下文的骨架) 与足够的单不饱和反应物, 如单不饱和羧酸反应物反应约 0.5-10 小时, 例如

3-8 小时,其中所述的单不饱和反应物能够向骨架上添加所需数量的官能团部分,从而使所得到的产品在每摩尔卤代骨架上含有需要摩尔数的单不饱和羧酸反应物。另外将骨架和单不饱和羧酸反应物混合并加热,同时向热材料中加入氯。

[0090] 虽然氯代通常有助于增加初始烯烃聚合物与单不饱和官能化反应物的反应活性,但对于本发明中应用的一些聚合物或烃来说是不必要的,特别是那些拥有较高终端键含量和反应活性的优选聚合物或烃来说。因此骨架和单不饱和官能团反应物如羧酸反应物优选在升温下接触,从而引发初始热“烯”反应。所述烯反应是已知的。

[0091] 烃或聚合物骨架可以应用各种方法沿聚合物链随机连接官能团部分而被官能化。例如,为溶液或固态的聚合物可以在自由基引发剂存在时,如上文所述用单不饱和羧酸反应物进行接枝。当在溶液中操作时,所述接枝在约 100-260℃,优选为 120-240℃的升温条件下进行。优选地,自由基引发的接枝可以在矿物润滑油溶液中进行,所述矿物润滑油溶液以初始总的油溶液为基准,含有 1-50wt%,优选为 5-30wt% 聚合物。

[0092] 可以应用的自由基引发剂为过氧化物、过氧化氢、以及偶氮化合物,优选为那些沸点超过约 100℃且在接枝温度范围内热分解从而提供自由基的引发剂。这些自由基引发剂的代表性物质为偶氮丁腈、2,5-二甲基己-3-烯-2,5-二叔-丁基过氧化物和二枯烯过氧化物。应用时,以反应混合物溶液的重量为基准,引发剂的用量通常为 0.005wt%-1wt%。通常前述单不饱和羧酸反应材料与自由基引发剂按重量比范围为约 1.0:1-30:1,优选为 3:1-6:1 应用。所述接枝优选在惰性气氛下进行,例如在氮保护气下进行。所得到的接枝聚合物的特征在于羧酸(或酯或酸酐)部分随机连在聚合物链上:当然应该理解的是,有一些聚合物链保持未被接枝。上述自由基接枝可用于本发明的其它聚合物和烃。

[0093] 用于对骨架进行官能化的优选单不饱和反应物包括单-和二羧酸材料,即酸、酸酐或酸酯材料,包括 (i) 单不饱和的 C_4-C_{10} 二羧酸,其中 (a) 羧基为相邻的 (vicinyl), (也就是说位于相邻碳原子上) 和 (b) 所述相邻碳原子至少一个、优选为两个均为所述单不饱和键的一部分; (ii) (i) 的衍生物如酸酐或由 C_1-C_5 醇得到的 (i) 的单-或二酯; (iii) 单不饱和的 C_3-C_{10} 单羧酸,其中碳-碳双键与羧基共轭,即为 $-C=C-CO-$ 结构; 以及 (iv) (iii) 的衍生物如由 C_1-C_5 醇得到的 (iii) 的单-或二酯。也可以应用单不饱和羧酸材料 (i)-(iv) 的混合物。当与骨架反应后,单不饱和羧酸反应物的单不饱和键变得饱和。这样一来,马来酸酐变为骨架取代的琥珀酸酐,丙烯酸变为骨架取代的丙酸。这类单不饱和羧酸反应物的例子有富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、氯代马来酸、氯代马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、以及前述的低级烷基(例如 C_1-C_4 烷基)酸酯,例如甲基马来酸酯、乙基富马酸酯以及甲基富马酸酯。

[0094] 为了提供所需要的官能团,以聚合物或烃的摩尔数为基准,通常单不饱和羧酸反应物优选为马来酸酐的用量范围为约等摩尔量至约 100wt% 过量,优选为 5-50wt% 过量。如果需要的话,通常可以在真空下通过如汽提从最终分散剂产品中除去未反应的过量单不饱和羧酸反应物。

[0095] 然后官能化的油溶性聚合烃骨架用含氮的亲核反应物如胺、氨基醇、酰胺、或其混合物进行衍生,从而形成相应的衍生物。胺化合物是优选的。用于对官能化聚合物进行衍生的胺化合物包括至少一种胺,并且可以包括一种或多种其它胺或其它反应性或极性基团。这些胺可以是烷基胺或者可以主要为烷基胺,其中烷基包括其它基团如羟基、烷氧基、

酰胺基、腈、咪唑啉基等。特别有用的胺化合物包括单-和多胺,例如每个分子中有1-12个,例如3-12个,优选为3-9个,最优选为约6至约7个氮原子的总碳原子数为约2-60个,如2-40(例如3-20)个的聚亚烷基和聚氧亚烷基多胺。也可以有利地应用胺化合物的混合物,例如那些由亚烷基二卤代物与氨反应所制备的。优选的胺为脂族饱和胺,包括1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷;聚亚乙基胺如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺;以及聚亚丙基胺如1,2-亚丙基二胺和二-(1,2-亚丙基)三胺。这些多胺混合物亦称为PAM可以商购得到。特别优选的多胺混合物为从PAM产品中精馏出轻组分得到的混合物。所得到的混合物称为“重”PAM或HPAM,也可以商购得到。PAM和/或HPAM的性质及功能在US4,938,881、US4,927,551、US5,230,714、US5,241,003、US5,565,128、US5,756,431、US5,792,730和US5,854,186中有述。

[0096] 其它有用的胺化合物包括:脂环族二胺如1,4-二(氨基甲基)环己烷以及杂环的氮化合物如咪唑啉。另一类有用的胺为US4,857,217、US4,956,107、US4,963,275和US5,229,022中公开的聚酰氨基及相关的酰氨基胺。在US4,102,798、US4,113,639、US4,116,876和UK989,409中所描述的三(羟甲基)氨基甲烷(TAM)也是可用的。树状胺(dendrimer)、星状胺以及梳状结构的胺也可以应用。类似地,人们可以应用缩合胺,正如US5,053,152所述。应用常规技术使官能化的聚合物与胺化合物进行反应,如US4,234,435和US5,229,022以及EP-A-208,560所述。

[0097] 一种优选的分散剂组合物包含至少一种聚烯基琥珀酰亚胺,所述聚烯基琥珀酸亚胺为聚烯基取代的琥珀酸酐(例如PIBSA)与多胺(PAM)的反应产品,并且其具有偶合比约0.65至约1.25,优选为约0.8至约1.1,最优选为约0.9至约1。在本申请中,“偶合比”可以定义为PIBSA中琥珀酰基的数量与多胺反应物中伯胺基的数量的比。

[0098] 另一类高分子量的无灰分散剂包括曼尼希碱缩合产品。通常,这些产品通过缩合约1摩尔长链烷基取代的单-或多羟基苯与约1-2.5摩尔的羰基化合物(例如甲醛和低聚甲醛)以及约0.5-2摩尔的聚亚烷基多胺来制备,正如US3,442,808中所述。这种曼尼希碱缩合产品可以包括作为苯基上的取代基的茂金属催化的聚合反应的聚合物产品,或者可以按照与美国US3,442,808中所述的类似方式使其与含有这种聚合物的化合物进行反应,其中这种聚合物在琥珀酸酐上被取代。应用茂金属催化剂系统合成的官能化和/或衍生的烯烃聚合物的例子在前面所提到的出版物中有述。

[0099] 本发明的分散剂优选为非聚合的(例如为单-或二-琥珀酰亚胺)。

[0100] 优选的分散剂包括那些其中超过约50wt%的氮为非碱性的物质。通常含氮分散剂的碱性氮可以通过使含氮分散剂与所谓的“封端剂”反应而使其变为非碱性。通常,含氮分散剂已经被封端,从而减少这种分散剂对发动机内所应用的腈密封的负作用。许多封端剂和方法都是已知的。含氮分散剂与互变异构的乙酰乙酸酯(例如乙基乙酰乙酸酯(EAA))的反应在US4,839,071、US4,839,072和US4,579,675中有述。含氮分散剂与福尔马林和/或甲酸的反应在US3,185,704中有述。用过氧化物对含氮分散剂进行封端在US3,267,704、US3,373,021和US3,373,111中有述。含氮分散剂与其它已知封端剂的反应产品在US3,366,569(丙烯腈)、US4,636,322和4,663,064(乙二醇酸)、US4,612,132、US5,334,321、US5,356,552、US5,716,912、US5,849,676、US5,861,363(碳酸盐例如乙烯基碳酸酯)、US4,686,054(马来酸酐或琥珀酸酐)、US3,254,025、US3,087,963(硼)中有述。

前述的列表并不详尽,对含氮分散剂进行封端的其它方法对本领域的熟练技术人员来说是已知的。

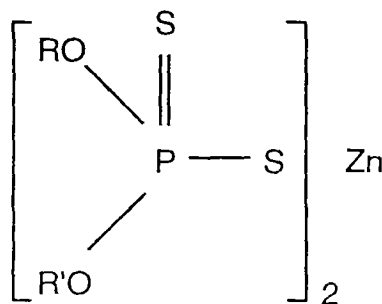
[0101] 为了降低润滑油在烟灰和酸存在时运动粘度的增加速率,优选的是含氮分散剂中超过约 50wt% 的氮通过与福尔马林、甲酸、环氧化物和互变异构的乙酰乙酸酯(例如乙基乙酰乙酸酯)反应而变为非碱性的,其中所述烟灰和酸是在配有按冷凝模式操作的 EGR 系统的重型柴油机的应用过程中产生的。

[0102] 可以向本发明的组合物中加入另外的添加剂,从而使其满足特殊要求。可以包括在本发明的润滑油组合物中的添加剂的例子有金属防锈剂、粘度指数改进剂(不同于聚合物 i, iii 和 / 或 iii)、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、摩擦调节剂、防沫剂、耐磨剂以及降倾点剂(不同于聚合物 iii)。有一些将在下面进一步详细讨论。

[0103] 二烷基二硫代金属磷酸盐经常被用作耐磨剂和抗氧化剂。所述金属可以是碱金属或碱土金属、或铝、铅、锡、钼、镁、镍或铜。以润滑油组合物的总重量为基准,锌盐在润滑油中的最常用量为 0.1-10wt%, 优选为 0.2-2wt%。它们可以按照已知的技术进行制备,首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA),通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 反应来形成 DDPA,然后用锌化合物中和所形成的 DDPA。例如二硫代磷酸可以通过伯醇和仲醇的混合物反应而制备。另外可以制备多重的二硫代磷酸,其中一个分子上的烃基完全位于仲位上,而在其它分子上的烃基完全位于伯位上。为了得到锌盐,可以应用任何碱性或中性的锌化合物,但氧化物、氢氧化物及碳酸盐是最常用的。由于在中和反应中应用了过量的碱性锌化合物,商购的添加剂经常含有过量的锌。

[0104] 优选的二烷基二硫代磷酸锌为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,并且可以由以下通式表示:

[0105]



[0106] 其中 R 和 R' 可以为相同或不同的烃基,这些烃基含有 1-18 个,优选为 2-12 个碳原子,包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和环脂族基团。特别优选的 R 和 R' 基团为 2-8 个碳原子的烷基。因此,这些基团可以是乙烯、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、sec-丁基、戊基、n-己基、i-己基、n-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,二硫代磷酸中的总碳原子数(即 R 和 R') 通常约为 5 或更大。因此二烷基二硫代磷酸锌可以包括二烷基二硫代磷酸锌。当与磷含量为约 0.02 至约 0.12wt%, 优选为约 0.03 至约 0.10wt% 的润滑油组合物一起应用时,本发明可能是特别有用的。润滑油组合物的磷含量更优选低于约 0.08wt%, 例如约 0.05wt% 至约 0.08wt%。

[0107] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低矿物油在使用中劣化的倾向。润滑油中的淤渣、金属表面上清漆状沉积物以及粘度的增加都可以证明氧化劣化的存在。这些氧化抑制剂包括受

阻酚、优选具有 C_5-C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫代酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性酚盐和硫代酚盐、磷硫代或硫代烃或酯、磷酸酯、金属的硫代氨基甲酸盐、US4,867,890 中描述的油溶性铜化合物以及含钼的化合物。

[0108] 至少有两个芳基直接连在氮上的芳胺组成了另一类经常用于抗氧化的化合物。虽然这些材料的用量可能很少,但本发明的优选实施方案不含这些化合物。它们优选仅以少量,即至多 0.4wt% 的量应用,或者更优选完全避免应用它们,否则这些量可能形成组合物中另一种组分的杂质。

[0109] 至少有两个芳基直接连在一个胺基氮上的典型的油溶性芳胺含有 6-16 个碳原子。所述胺可以含有两个以上芳基。总共具有至少三个芳基的化合物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 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 或亚烷基)相连,并且两个直接连在一个胺基氮上,这种化合物也被认为是至少有两个芳基直接连在氮上的芳胺。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、酰胺基、羟基和硝基的取代基所取代。任何这种至少有两个芳基直接连在一个胺基氮上的油溶性芳胺的量应该优选不超过 0.4wt% 活性组分。

[0110] 合适的粘度调节剂的代表性例子为聚异丁烯、乙烯和丙烯的共聚物、聚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不饱和二羧酸和乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、以及部分加氢的苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯和异戊二烯/丁二烯的共聚物、以及部分加氢的丁二烯和异戊二烯的均聚物。

[0111] 还可以包括与最终油的其它组分兼容的摩擦调节剂和燃料节约剂。这种材料的例子包括高级脂肪酸的甘油基单酯,例如甘油基单油酸酯、长链聚羧酸与二醇的酯,例如二聚不饱和脂肪酸的丁烷二醇酯;

[0112] 唑啉化合物;以及烷氧基化的烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺,例如乙氧基化的牛油胺和乙氧基化的牛油醚胺。一种优选的润油组合物含有本发明的分散剂组合物、基础油、以及含氮的摩擦调节剂。

[0113] 其它已知的摩擦调节剂包括油溶性的有机钼化合物。这种有机钼摩擦调节剂还为润油组合物提供抗氧化和耐磨性能。作为这种油溶性有机钼化合物的例子,可以提及的有二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代亚膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等、以及它们的混合物。特别优选的为二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼以及烷基硫代黄原酸钼。

[0114] 另外,所述钼化合物可以是酸性钼化合物。如 ASTM 试验的 D-664 或 D-2896 滴定程序的测量结果所示,这些化合物与碱性氮化合物反应,并且通常是六价的。所包括的有钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、以及其它碱金属钼酸盐和其它钼盐例如钼酸氢钠、 $MoOCl_4$ 、 MoO_2Br_2 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。

[0115] 用于本发明组合物的钼化合物为具有通式 $Mo(ROCS_2)_4$ 和 $Mo(RSCS_2)_4$ 的有机钼化合物,在通式中 R 为选自烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基的有机基团,通常有 1-30 个碳原子,优选为 2-12 个碳原子,并且最优选为 2-12 个碳原子的烷基。特别优选的为钼的二烷基二硫代氨基甲酸盐。

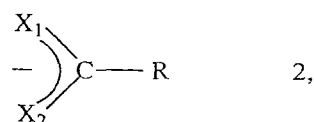
[0116] 用于本发明润滑油组合物的另一类有机钼化合物为三核的钼化合物,特别是通式为 $Mo_3S_kL_nQ_z$ 的化合物及其混合物,其中 L 为独立选择的具有有机基团的配体,所述有机基团

具有足够的碳原子数,从而使化合物可溶于或可分散于油中,n 为 1-4,k 为 4-7,Q 选自中性电子供体化合物如水、胺、醇、膦和醚,z 为 0-5,并且包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中应该有至少 21 个总碳原子,例如至少 25 个,至少 30 个或至少 35 个碳原子。

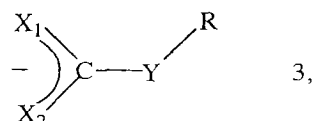
[0117] 所述配体独立地选自如下物质及其混合物,

[0118] ---X---R 1,

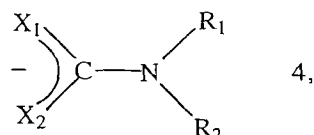
[0119]



[0120]

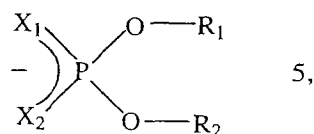


[0121]



[0122] 和

[0123]



[0124] 其中 X、X₁、X₂ 和 Y 独立地选自氧和硫,并且其中 R₁、R₂ 和 R 独立地选自氢和有机基团,它们可以相同也可以不同。所述有机基团优选为烃基,如烷基(例如其中与配体剩余部分相连的碳原子为伯位或仲位)、芳基、取代芳基和醚基团。更优选地,各配体具有相同的烃基。

[0125] 在本发明中术语“烃基”表示碳原子与配体剩余部分直接相连的取代基,并且在本发明中其特性主要为烃基。这种取代基包括如下几类:

[0126] 1. 烃取代基,即脂族(例如烷基或烯基)、脂环族(例如环烷基或环烯基)取代基、芳族-、脂族-和脂环族取代的芳核等、以及其中所述环通过配体的另一部分来形成的环状取代基(也就是说,任意两个指定的取代基可以一起形成脂环族基团)。

[0127] 2. 取代的烃取代基,即含有非烃基的那些物质,并且在本发明中,这些非烃基并不改变取代基的主要的烃基特性。本领域的熟练技术人员会意识到适当的基团(例如卤素,特别是氯和氟、氨基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、硫氧基(sulfoxy)等)。

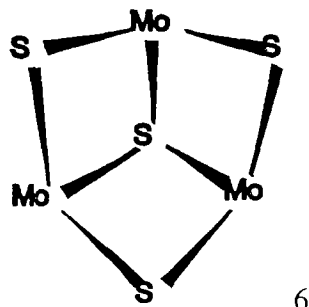
[0128] 3. 杂原子取代基,即尽管在本发明中烃特性占主导地位,但取代基还有不同于碳的原子存在于链或环中,否则所述链或环由碳原子组成。

[0129] 很重要的是所述配体的有机基团具有足够的碳原子数,从而使化合物可溶于或可分散于油中。例如每个基团中碳原子的个数通常为约 1 至约 100,优选为约 1 至约 30,更优选为约 4 至约 20。优选的配体包括二烷基二硫代磷酸盐、烷基黄原酸盐和二烷基二硫代氨基甲酸盐,并且其中二烷基二硫代氨基甲酸盐是更优选的。含有两个或多个上述官能团的

有机配体还能用作配体并连接一个或多个核心。本领域的熟练技术人员会认识到形成本发明化合物需要选择带有适当电荷的配体,从而平衡核心的电荷。

[0130] 通式为 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的化合物含有被阴离子配体包围的阳离子核心,由如下结构表示并且具有净电荷 +4:

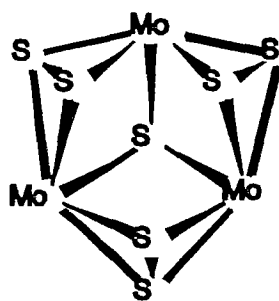
[0131]



6

[0132] 和

[0133]



7,

[0134] 因此,为了使这些核心溶解,所有配体的总电荷必须为 -4。四个单价阴离子配体是优选的。并不想受任何理论所束缚,据信两个或多个三核核心可以通过一个或多个配体相连或互连,并且所述配体可以是多齿的。这种结构落在本发明的范围内。其还包括与单个核心多次相连的多齿配体的情况。据信核心中的氧和 / 或硒可以被硫取代。

[0135] 通过在适当的液体 / 溶剂中使钼源如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 与适当的配体源如四烷基秋兰姆二硫反应来制备油溶性或可分散的三核钼化合物,其中 n 在 0-2 内变化,并包括非化学计量值。在适当溶剂中钼源如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 、配体源如四烷基秋兰姆二硫、二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐以及硫提取剂如氰化物离子、亚硫酸根离子或取代的膦的反应过程中,可以形成其它油溶性或可分散的三核钼化合物。另外三核钼 - 硫卤化物盐如 $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ 可以与配体源如二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐在合适的液体 / 溶剂中反应,形成油溶性或可分散的三核钼化合物,其中 M' 为反离子, A 为卤素如 Cl 、 Br 或 I 。例如,合适的液体 / 溶剂可以为含水的或有机的。

[0136] 化合物的油溶性或可分散性可能受配体有机基团中碳原子的个数影响。在本发明的化合物中,所有配体的有机基团中至少应该有 21 个总碳原子。优选地,所选择的配体源在其有机基团中具有足够数量的碳原子,从而使化合物在润滑油组合物中可溶或可分散。

[0137] 这里所用的术语“油溶的”或“可分散的”并不必表示化合物或添加剂是可溶的、可溶解的、可混溶的、或能够按所有比例悬浮于油中。但这些确实指它们是可溶于或稳定分散于油中至足以使它们在油的应用环境中发挥其希望的效果的程度。另外,如果需要的话,另外加入其它添加剂也可能允许特定添加剂以更高的浓度加入。

[0138] 所述钼化合物优选为有机钼化合物。另外,所述钼化合物优选选自二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC)、二硫代磷酸钼、二硫代亚磷酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼及其混合物。最优选的钼化合物以二硫代氨基甲酸钼存在。所述钼化合物也可以是三核钼化合物。

[0139] 粘度指数改进剂分散剂同时作为粘度指数改进剂和分散剂。粘度指数改进剂分散剂的例子包括胺如多胺与烃基取代的单-或二羧酸的反应产品,其中烃基取代基包括足够长的链,从而为化合物提供粘度指数改进性能。通常粘度指数改进剂分散剂可以为乙烯基醇的 C_4 - C_{24} 不饱和酯或 C_3 - C_{10} 不饱和单羧酸或 C_4 - C_{10} 二羧酸与具有 4-20 个碳原子的不饱和含氮单体的聚合物; C_2 - C_{20} 烯烃与被胺、羟胺或醇中和的不饱和 C_3 - C_{10} 单-或二羧酸的聚合物;或乙烯与 C_3 - C_{20} 烯烃的聚合物,所述聚合物进一步通过向其上接枝 C_4 - C_{20} 不饱和含氮单体、或者向聚合物骨架上接枝不饱和酸进行反应,然后使接枝酸的羧酸基团与胺、羟胺或醇反应。一种优选的润滑油组合物含有本发明的分散剂组合物、基础油、以及粘度指数改进剂分散剂。

[0140] 降倾点剂也称为润滑油流动改进剂 (LOFI),降低流体流动或可以倾倒的最低温度。这种添加剂是公知的。典型的这种改进流体低温流动性的添加剂为 C_8 - C_{18} 二烷基富马酸酯/乙烯基乙酸酯共聚物、以及聚甲基丙烯酸酯。利用聚硅氧烷类防沫剂如硅油或聚二甲基硅氧烷可以进行泡沫控制。

[0141] 上述一些添加剂可以提供多种效果;例如单一的添加剂可以作为分散剂-氧化抑制剂。这种方法是公知的,并且不需要在这里进一步阐述。

[0142] 在本发明中可能必须包括能够保持混合物粘度稳定性的添加剂。因此,虽然含极性基团的添加剂在预混合阶段能够达到合适的低粘度,但已经发现当贮存较长时间后有些组合物的粘度会增加。能够有效控制这种粘度增加的添加剂包括长链烃,所述长链烃通过与单-或二羧酸或酸酐进行反应而被官能化,而所述单-或二羧酸或酸酐为如前面所述用于制备无灰分散剂的那些。

[0143] 当润滑油组合物含有一种或多种上述添加剂时,每种添加剂通常以能够使添加剂提供其希望功能的量混入基础油中。当用于曲轴箱润滑油时,这些添加剂的代表性有效量在下面列出。所列出的全部值均按活性组分的质量百分比表示。

[0144]

添加剂	质量% (较宽范围)	质量% (优选范围)
金属清净剂	0.1-15	0.2-9
腐蚀抑制剂	0-5	0-1.5
二烷基二硫代金属磷酸盐	0.1-6	0.1-4
抗氧化剂	0-5	0.01-2
降倾点剂	0.01-5	0.01-1.5
防沫剂	0-5	0.001-0.15
补充的耐磨剂	0-1.0	0-0.5
摩擦调节剂	0-5	0-1.5
粘度调节剂	0.01-10	0.25-3
基础原料	余量	余量

[0145] 完全配制好的润滑油组合物(润滑粘度的油和所有添加剂)的 Noack 挥发度优选不超过 12,例如不超过 10,优选不超过 8。

[0146] 虽然不是很关键,但希望制备一种或多种含有添加剂的添加剂浓缩物(所述浓缩物有时被称为添加剂包),从而可以同时几种添加剂加入油中形成润滑油组合物。

[0147] 最终组合物可以应用 5-25 质量%的浓缩物,优选为 5-18 质量%,通常为 10-15 质量%,余量为润滑粘度的油。

[0148] 通过参考下列实施例可以进一步理解本发明,如果不另外指出,所有份均为重量份,这些实施例包括本发明的优选实施方案。

[0149] 实施例

[0150] 可以应用小型试验,如这里所描述的试验方法,来测量组合物控制由烟灰引起的粘度增加的能力,以及组合物保持烟灰处于悬浮状态的能力。混合基础油和添加剂组分从而提供配制油。然后向配制油中加入碳黑粉末。应用在 ASTM D445 中所描述的测试方法测量碳黑分散体在 100℃时的运动粘度。

[0151] 为了证实本发明的优点,比较了在 96%硫酸存在时和没有硫酸存在时碳黑处理的润滑油的运动粘度的增加。酸的加入(1wt%的 96%硫酸)模拟了配有按冷凝模式操作的 EGR 系统的重型柴油机中的条件。在下述试验中,向润滑油组合物中加入 3wt%碳黑,所述组合物用商用的清净剂抑制剂(DI)包来配制,所述清净剂抑制剂包含有如下面所给出的分散剂、清净剂(酚钙和磺酸钙)、抗氧化剂、耐磨剂(ZDDP)和防沫剂以及商用的聚合粘度调节剂。

[0152] SV151 为从 Infineum USA L.P. 得到的苯乙烯/二烯共聚物。ACRYLOID954 为从 Rohmax USA Inc 得到的多官能团聚甲基丙烯酸酯粘度调节剂。HITEC5777 和 PA1160 分别为从 Ethyl Corporation 和 Dutch Staaten Minen 商购的多官能团 OCP 粘度调节剂。将含有这些粘度调节剂的配制油的性能与含有常规的非官能化 OCP 共聚物(PTN8011 由 ORONITE 得到,为 Chevron Texaco 的一个部门)的配制品的性能进行比较,其中每种粘度调节剂均在本发明的范围内。在每种配制品中,调节粘度调节剂的量,从而使润滑油组合物均如 ASTM D445 试验方法中所规定的那样都符合 15W40 级油的标准(初始 kv 为 12.5-16.5cst)。比较结果在下表 1 中给出。

[0153]

表 1

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DI 包(质量%)	19.6	19.6	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25
SV151(质量%)	14.0		14.0								
PTN8011(质量%)		5.6		5.6	5.6						
ACRYLOID 954(质量%)						6.0	6.0				
HITEC5777(质量%)								6.0	6.0		
PA1160(质量%)										6.0	6.0
基础油 1*(质量%)		74.6		78.15		77.75		77.75		77.75	
基础油 2**(质量%)	66.4		69.75		78.15		77.75		77.75		77.75
CB Kv@100℃(cst)	25.79	37.00	24.46	19.20	19.82	34.67	37.96	17.91	20.59	18.55	21.28
CB/酸 Kv @100℃(cst)	28.14	324.00	46.12	293.3	211.1	42.25	43.92	61.84	23.92	71.89	46.29
CB Kv-CB/酸 Kv @100℃(cst)	2.35	287.00	21.66	274.10	191.28	7.58	5.96	43.93	3.33	53.34	25.01

*第 I 组和第 II 组基础油的共混物，84-85%的饱和物

**第 II 组基础油，92%的饱和物

[0154] 正如表 1 的数据所示，酸的存在增加了含常规 OCP 粘度调节剂的润滑油组合物由烟灰引起的运动粘度，所述运动粘度增加 875%（实施例 2）至 1528%（实施例 4），并且形

成极高的绝对运动粘度 (211.1cst 至 324.0cst)。与之相比较,含有聚合物 (i)、(ii) 和 (iii) 的润滑油组合物的运动粘度增加仅为 9% (实施例 1) 至 288% (实施例 11),以及可接受的绝对运动粘度值 28.14cst 至 71.89cst。

[0155] 为了证实在本发明的重型柴油机中清净剂的反应,应用上述的碳黑实验过程 (3wt% 的碳墨),比较了在 1wt% 纯硫酸存在和不存在时润滑油组合物的运动粘度的增加。清净剂与含有分散剂、抗氧化剂和耐磨剂 (ZDDP) 的基础油混合。比较结果在表 2 中给出。

[0156] 表 2

[0157]

实施例编号	12	13	14
清净剂类型	酚钙	磺酸钙	磺酸镁
TBN	250	295	400
清净剂量 (wt%)	3.0	2.0	2.0
CB Kv@100°C (cst)	44.4	18.1	20.3
CB/ 酸 Kv@100°C (cst)	166.4	315.7	297.4
CB Kv-CB/ 酸 Kv@100°C (cst)	122.0	297.6	277.1

[0158] 正如表 2 所示,清净剂对酸的存在反应是明显不同的。虽然应用磺酸盐清净剂在酸不存在时能够提供极好的烟灰诱导的运动粘度特性,但酸的存在造成的运动粘度的增加为 1365% -1644%。与之相比较,含有酚盐清净剂的润滑油的运动粘度增加仅为 275% 至仍可接受的 166.4cst。

[0159] 如上文所述,比较在碳黑实验 (3wt% 碳黑) 中润滑油组合物对 1wt% 硫酸的存在反应,所比较的润滑油组合物一种用商用清净剂抑制剂 (DI) 包配制,所述清净剂抑制剂 (DI) 包含有分散剂、清净剂 (酚钙和磺酸钙)、抗氧化剂、耐磨剂 (ZDDP) 和防沫剂,而另一种润滑油组合物与前一种相同,只是其中超过 50% 的分散剂氮通过与 EAA (乙基乙酰乙酸酯) 反应 (封端) 而成为非碱性的。结果在下表 3 中给出。

[0160] 表 3

[0161]

实施例编号	15	16
分散剂的量 (wt%)	9.0	9.0
分散剂封端剂	无	EAA
CB Kv@100°C (cst)	23.5	18.4
CB/ 酸 Kv@100°C (cst)	158.8	63.4
CB Kv-CB/ 酸 Kv@100°C (cst)	135.3	45

[0162] 正如表 3 的数据所示,在含有未封端分散剂的润滑油组合物中,酸的存在造成运动粘度增加 576%。与之相比较,含有封端分散剂的润滑油组合物,酸的存在所造成的运动粘度增加仅为 244%。

[0163] 这里所描述的所有专利、文章和其它材料的公开内容均全文作为参考引入本说明书。被描述为“含有”多种所定义的组分的组合物被理解为包括通过混合所定义的多种确定组分而形成的组合物。本发明的原理、优选实施方案以及操作模式已经在前述的说明书中进行了描述。申请人所提交的是它们的发明,但不应理解为局限于所公开的具体实施方案,因为所公开的实施方案只是描述性的而不是限定性的。本领域的熟练技术人员可以在不偏离本发明精神的情况下进行改变。

