



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459542 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201080033985. 8

C10N 30/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 02

C10N 30/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 30/06 (2006. 01)

61/184, 011 2009. 06. 04 US

C10N 20/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 01. 31

CN 101040035 A, 2007. 09. 19, 权利要求 1 —

(86) PCT申请的申请数据

17.

PCT/US2010/036993 2010. 06. 02

US 2008/147700 A1, 2008. 12. 04, 权利要求

(87) PCT申请的公布数据

1 — 14.

W02010/141530 EN 2010. 12. 09

US 4446038, 1984. 05. 01, 权利要求 1 — 12.

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

审查员 游超

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 J·A·科奇斯 B·R·多纳 秦海虎

M·鲍姆

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10M 161/00 (2006. 01)

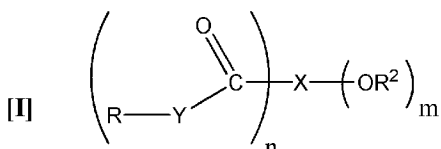
权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

含摩擦改进剂和粘度改进剂的润滑组合物

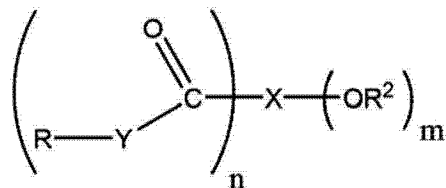
(57) 摘要

适合于润滑内燃发动机的润滑剂组合物, 包含: (a) 具有至少大约 105 的粘度指数并具有小于 $7\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 的 100°C 运动粘度的润滑粘度的油; (b) 0.01-2 重量% 由结构 (I) 表示的摩擦改进剂; (c) 0.5-4 重量% 聚(甲基)丙烯酸酯粘度改进剂聚合物; (d) 0-500ppm 重量的呈油溶性钼化合物形式的钼; 和 (e) 0-200ppm 重量呈油溶性硼化合物形式的硼。



1. 润滑剂组合物,其包含:

- (a) 具有至少 105 的粘度指数并具有小于 $7.0\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 的 100°C 运动粘度的润滑粘度的油,
 (b) 0.01-2 重量 % 由以下结构表示的摩擦改进剂:



其中 n 和 m 独立地是 1-5 的整数; X 是脂族或脂环族基团,或碳链中含氧原子的脂族或脂环族基团,或经取代的上述类型的基团,所述基团含有至多 6 个碳原子并具有 $n+m$ 个可用的连接点;每个 Y 独立地是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NR}^1-$ 或两个 Y 一起代表在两个羰基之间形成的酰亚胺结构 $\text{R}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 的氮;每个 R 和 R^1 独立地是氢或烃基,条件是至少一个 R 或 R^1 基团是烃基;每个 R^2 独立地是氢、烃基或酰基,进一步条件是至少一个 $-\text{OR}^2$ 基团位于 X 的在 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{R}$ 基团中至少一个的 α 或 β 位的碳原子上;

(c) 0.5-4 重量 % 聚(甲基)丙烯酸酯粘度改进剂聚合物,该聚合物包含 2-35 重量 % (甲基)丙烯酸甲酯单体单元,0-10 重量 % 一种或多种(甲基)丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元,50-97 重量 % 一种或多种(甲基)丙烯酸 C_8-C_{30} 烷基酯单体单元和 0.5-10 重量 % 一种或多种分散剂单体的单体单元,该聚(甲基)丙烯酸酯粘度改进剂聚合物具有 20,000-1,000,000 的重均分子量,

(d) 0-500ppm 重量呈油溶性钼化合物形式的钼;和

(e) 0-200ppm 重量呈油溶性硼化合物形式的硼。

2. 权利要求 1 的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物在 150°C 下具有小于 $2.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的在根据 ASTM D4683 的高剪切下的粘度。

3. 权利要求 1 的润滑剂组合物,其中 n 和 m 中至少一个大于 1。

4. 权利要求 2 的润滑剂组合物,其中 n 和 m 中至少一个大于 1。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,其中所述摩擦改进剂包括酒石酸、柠檬酸、苹果酸或乙醇酸的酯、酰胺或酰亚胺。

6. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,其中所述摩擦改进剂包括酒石酸酯、酒石酰胺或酒石酰亚胺。

7. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,其中所述摩擦改进剂包含油基酒石酰亚胺或酒石酸 C_{12-16} 烷基酯二酯。

8. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,其中所述粘度改进剂包含聚甲基丙烯酸酯聚合物,该聚合物包含 15-35 重量 % 甲基丙烯酸甲酯单体单元,0-10 重量 % 一种或多种甲基丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元,50-84 重量 % 一种或多种甲基丙烯酸 $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ 烷基酯单体单元和 1-8 重量 % 一种或多种含氮甲基丙烯酸系分散剂单体的单体单元,所述聚合物具有 50,000-500,000 的重均分子量。

9. 权利要求 5 的润滑剂组合物,其中所述粘度改进剂包含聚甲基丙烯酸酯聚合物,该聚合物包含 15-35 重量 % 甲基丙烯酸甲酯单体单元,0-10 重量 % 一种或多种甲基丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元,50-84 重量 % 一种或多种甲基丙烯酸 $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ 烷基酯单体单

元和 1-8 重量 % 一种或多种含氮甲基丙烯酸系分散剂单体的单体单元,所述聚合物具有 50,000-500,000 的重均分子量。

10. 权利要求 7 的润滑剂组合物,其中所述粘度改进剂包含聚甲基丙烯酸酯聚合物,该聚合物包含 15-35 重量 % 甲基丙烯酸甲酯单体单元,0-10 重量 % 一种或多种甲基丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元,50-84 重量 % 一种或多种甲基丙烯酸 $C_{10}-C_{16}$ 烷基酯单体单元和 1-8 重量 % 一种或多种含氮甲基丙烯酸系分散剂单体的单体单元,所述聚合物具有 50,000-500,000 的重均分子量。

11. 权利要求 8 的润滑剂组合物,其中所述粘度改进剂具有 200,000-450,000 的重均分子量和所述含氮甲基丙烯酸系单体包含甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。

12. 权利要求 9 或 10 的润滑剂组合物,其中所述粘度改进剂具有 200,000-450,000 的重均分子量和所述含氮甲基丙烯酸系单体包含甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。

13. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,还包含至少一种选自清净剂、分散剂、抗氧化剂、含磷锌盐、倾点下降剂和消泡剂的额外组分。

14. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,其中聚(甲基)丙烯酸酯粘度改进剂聚合物(c)中的(甲基)丙烯酸甲酯单体单元的量 为 15-30 重量 %。

15. 权利要求 1 至 4 中任一项的润滑剂组合物,其中聚(甲基)丙烯酸酯粘度改进剂聚合物(c)具有 100,000-500,000 的重均分子量。

16. 润滑内燃发动机的方法,包括向其中提供权利要求 1 至 15 中任一项的润滑剂组合物。

含摩擦改进剂和粘度改进剂的润滑组合物

发明领域

[0001] 本发明提供含润滑粘度的油、摩擦改进剂和粘度指数改进剂的润滑组合物。该润滑组合物适合于润滑内燃发动机。

[0002] 发明背景

[0003] 发动机制造商已经关注改进发动机设计以改进燃料经济性和效率（通常，基于联邦企业平均燃料经济性（CAFE）标准）。虽然在发动机设计和操作的改进上已有成效，但是发动机油润滑剂的改进配方也可以改进燃料经济性和效率。当发动机运转时，润滑剂的功能是减少和分散积聚的发动机沉积物。它们也起到降低相接触的（通常是金属或陶瓷的）滑动移动部件间摩擦的作用。

[0004] 众所周知，润滑油包含用于保护机械设备例如内燃发动机免受磨损、氧化、烟炱沉积物和酸度积累影响的多种添加剂（包括抗磨剂、抗氧化剂、分散剂、清净剂等）。用于发动机润滑油的常规抗磨添加剂是二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）。据信 ZDDP 抗磨添加剂通过在金属表面形成保护膜来保护发动机。据信 ZDDP 可能对燃料经济性和效率具有有害影响。因此，发动机润滑剂还含有为消除 ZDDP 对燃料经济性和效率的这种潜在有害影响的摩擦改性剂。ZDDP 和摩擦改性剂均通过吸附在滑动表面上起作用，且彼此间可干扰另一方的相应功能。

[0005] 此外，含有磷化合物和硫的发动机润滑剂已经显示出对颗粒物排放物和其它污染物的排放部分起作用。此外，硫和磷倾向于使催化转换器中所用的催化剂中毒，而导致所述催化剂性能的降低。

[0006] 随着对排放物（通常与导致 NO_x 形成、SO_x 形成、硫酸盐灰分的形成和降低后处理催化转化器的效率有关）控制的增加，人们希望降低发动机油中硫、磷和硫酸盐灰分的量。然而，降低抗磨添加剂如 ZDDP 的量可能增加磨损并导致发动机的其它负面性能。

[0007] 国际公布 WO 2005/087904 公开了包含至少一种羟基羧酸酯或羟基多元羧酸的润滑剂组合物。所公开的润滑剂组合物也可以含有二烷基二硫代磷酸锌或其它含磷添加剂如磷酸三月桂酯或硫代磷酸三苯酯。所述润滑剂组合物具有抗磨损或抗疲劳性质。

[0008] 国际公布 WO 2006/044411 公开了适合于润滑内燃发动机的低硫、低磷、低灰分的润滑剂组合物，其含有酒石酸酯或酰胺，每个酰胺酯基团具有 1-150 个碳原子。

[0009] 美国专利 5,338,470 公开了作为柠檬酸和烷基醇或胺的反应产物获得的烷基化柠檬酸衍生物。烷基化柠檬酸衍生物有效作为抗磨剂和摩擦改性剂。

[0010] 美国专利 4,237,022 公开了酒石酰亚胺，其可用作润滑剂和燃料中的添加剂以有效降低噪音和摩擦以及改进燃料经济性。

[0011] 美国专利 4,952,328 公开了用于内燃发动机的润滑油组合物，其包含 (A) 润滑粘度的油、(B) 通过琥珀酸酰化剂与某些胺反应制备的羧酸衍生物和 (C) 磺酸或羧酸的碱性碱金属盐。

[0012] 美国专利 4,326,972 公开了用于改进内燃发动机燃料经济性的润滑剂组合物。所述组合物包括特定的硫化组合物（基于羧酸的酯）和磺酸碱性碱金属盐。

[0013] U. S. 专利申请 60/867534 公开了合适作为抗磨剂的丙二酸酯。

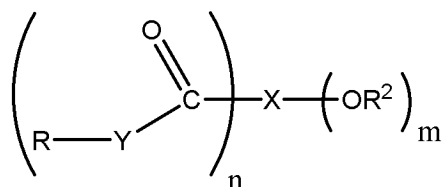
[0014] 加拿大专利 CA 1 183 125 公开了用于汽油发动机的含酒石酸烷基酯的润滑剂，其中烷基上的碳原子总数至少是 8。

[0015] 因此，希望提供润滑组合物，其能够提供至少一种下述效果：(i) 减少或防止磷排放，(ii) 减少或防止硫排放，(ii) 完全或部分地替代润滑油中的 ZDDP，(iii) 改进燃料经济性，和 (iv) 燃料经济性保持 / 效率。本发明提供了能够实现这些目的的中至少一种的摩擦改进剂。另外，还可能理想的是摩擦改进剂对机械设备的其它元件没有负面影响。还可能理想的是所述摩擦改进剂具有抗氧化剂性能和任选地抗磨损性能。

[0016] 发明概述

[0017] 在一个实施方案中，所公开的技术提供包含润滑粘度的油的润滑组合物，该润滑组合物包含：(a) 具有至少大约 105 的粘度指数并具有小于 $7.0\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 的 100°C 运动粘度的润滑粘度的油，其可以包含，例如，API 第 III 组油；(b) 0.01-2 重量% 由以下结构表示的摩擦改进剂

[0018]



[0019] 其中 n 和 m 独立地是 1-5 的整数； X 是脂族或脂环族基团，或碳链中含氧原子的脂族或脂环族基团，或经取代的上述类型的基团，所述基团含有至多 6 个碳原子并具有 $n+m$ 个可用的连接点；每个 Y 独立地是 $-O-$ 、 $>NH$ 或 $>NR^1$ 或两个 Y 一起代表在两个羰基之间形成的酰亚胺结构 $R-N<$ 的氮；每个 R 和 R^1 独立地是氢或烃基，条件是至少一个 R 或 R^1 基团是烃基；每个 R^2 独立地是氢、烃基或酰基，进一步条件是至少一个 $-OR^2$ 基团位于 X 的在 $-C(O)-Y-R$ 基团中至少一个的 α 或 β 位的碳原子上；和 (c) 0.5-4 重量% 聚（甲基）丙烯酸酯粘度改进剂聚合物，该聚合物包含 2-35，或者 2-45 重量%（甲基）丙烯酸甲酯单体单元，0-10 重量% 一种或多种（甲基）丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元，50-97 重量% 一种或多种（甲基）丙烯酸 C_8-C_{30} 烷基酯单体单元和 0.5-10 重量% 一种或多种分散剂单体的单体单元。所述润滑剂将通常含有 500ppm 以下，即 0-500ppm 重量呈油溶性钼化合物形式的钼；和 200ppm 以下，即 0-200ppm 重量呈油溶性硼化合物形式的硼。

[0020] 在另一个实施方案中，所公开的技术提供润滑内燃发动机的方法，该方法包括向其中提供上述润滑剂组合物。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明提供上面公开的润滑组合物和润滑发动机的方法。

[0023] 润滑粘度的油

[0024] 润滑组合物包含润滑粘度的油。这些油包括天然和合成油，源自加氢裂解、加氢和加氢精制的油，未精炼的、精炼的和再精炼的油以及它们的混合物。

[0025] 可用于制造本发明润滑剂的天然油包括动物油、植物油（例如，蓖麻油）、矿物润滑油如液体石油和链烷、环烷或混合链烷-环烷型溶剂处理或酸处理的矿物润滑油和源自煤或页岩的油或它们的混合物。

[0026] 合成润滑油是可用的并包括烃油如聚合、低聚或互聚合的烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物）；聚（1-己烯）、聚（1-辛烯）、1-癸烯的三聚物或低聚物，例如聚（1-癸烯），此类物质通常称为聚 α -烯烃，和它们的混合物；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）；多联苯（例如联苯、三联苯、烷基化多联苯）；二苯基烷烃、烷基化二苯基烷烃、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚和它们的衍生物、类似物和同系物或它们的混合物。其它的合成润滑油包括多元醇酯（例如**Priolube**® 3970）、二酯、含磷的酸的液体酯（例如，磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷膦酸的二乙酯）或聚合四氢呋喃。合成油可以通过费-托反应制备并且通常可以是加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施方案中，油可以通过费-托气-液合成程序制备以及可以是其它气-液油。

[0027] 未精炼的油是通常由天然或合成来源物质直接获得而没有（或几乎没有）进一步纯化处理的那些。精炼油类似未精炼油，不同之处在于前者已经在一个或多个纯化步骤中得到进一步处理，以改善一种或多种性能。纯化技术在本领域中是已知的并且包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。再精炼油亦称回收或再加工油，并通过与获得精炼油使用的那些方法相似的方法获得并通常还通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术进行加工。

[0028] 润滑粘度的油也可以按 American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines 中所规定进行定义。五种基础油如下：第 I 组（硫含量 > 0.03 重量%，和 $/$ 或 ≤ 90 重量%饱和物，粘度指数 80-120）；第 II 组（硫含量 ≤ 0.03 重量%，和 ≥ 90 重量%饱和物，粘度指数 80-120）；第 III 组（硫含量 ≤ 0.03 重量%，和 ≥ 90 重量%饱和物，粘度指数 ≥ 120 ）；第 IV 组（所有聚 α -烯烃 (PAO)）；和第 V 组（所有不包括在第 I、II、III 或 IV 组中的其它基础油）。

[0029] 对于所公开的技术，润滑粘度的油包括具有至少 105 或，在某些实施方案中，至少 110, 115, 120, 130 或 140 的粘度指数的油。也就是说，存在于配方（在某些实施方案中，包括可能由某些添加剂贡献的稀释油组分）中的总体油将具有该量级的粘度指数，即使总体油组分可以通过共混各种量的其它油制备，所述其它油包括一些单独地可能具有更低粘度指数的油。具有此种粘度指数的油通常是 API 第 III 组油。第 III 组油根据它们的定义还要求是具有至多 0.03% 的硫含量和至少 90% 饱和物的矿物基油。在某些实施方案中，本发明的油可能存在这些附加的特征，但是在某些实施方案中，所述油可以具有例如，更大硫含量或更低饱和物含量，条件是粘度指数如规定的那样。次要量（例如，少于 50 重量%或少于 20 或 10 或 5 或 1 重量%，具有下限例如 0, 1, 2, 5 或 10 重量%）非矿物油，例如第 IV 组和第 V 组的合成油也可以存在，只要油总体具有所规定的粘度指数。粘度指数是油组分本身的粘度指数，与任何添加剂的存在无关和与粘度改进剂聚合物的存在无关。

[0030] 可用的油还将具有小于 $7.0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，例如 2 至小于 6 或至小于 $5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，或 3 至 5 或 3 至 $4.5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 的 100°C 运动粘度。适合的油包括指定为 100Neutral (100N)（对于较低粘度）或 150N（对于略高粘度）的那些。所希望的是，油具有适当低的粘度，特别是在较低温度下，以使粘度引起的特性损失（例如，泵送能量损失）最小化并因此使发动机中的燃料经济性最大化。因此，上述的较高粘度指数 (ASTM D 2270) 是希望的。这些是适合于制备在高剪切条件 (ASTM D 4683) 下具有小于 $2.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，或小于 2.5，或 $1.8\text{--}2.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (cP) 的 150°C 动态粘度的完整配方（包括粘度改进剂及其它添加剂）的基础油。具有所要求的粘度参数

的油是众所周知的并可商购。特别地,精炼的油例如溶剂萃取的油将通常具有更高(更好)的粘度指数,原因在于低 VI 组分例如芳族或环烷组分已经或多或少地被除去,主要留下更高 VI 链烷组分。精炼还通常除去各种其它不希望的物质例如硫。

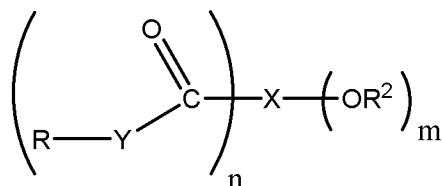
[0031] 润滑粘度的油的存在量通常是在从 100 重量%中减去摩擦改进剂、任选存在的油溶性钼化合物,和其它性能添加剂的总量之后剩余的量。

[0032] 润滑组合物可以呈浓缩物和/或完全配制润滑剂形式。如果(包含(i)摩擦改进剂和(ii)如果存在的话,油溶性钼化合物的)本发明润滑组合物呈浓缩物形式(其可以与额外的油组合完全或部分地形成成品润滑剂),则本发明的组分与润滑粘度的油和/或稀释油之比范围按重量计为 1 : 99-99 : 1,或 80 : 20-10 : 90。

[0033] 摩擦改进剂

[0034] 另一组分是摩擦改进剂,其还可以充当抗氧化剂或赋予其它可用的功能例如抗磨损性能。所述摩擦改进剂将具有以下通式或可以由以下结构表示:

[0035]



[0036] 其中各种基团和变量如上面给出那样。因为 Y 可以是氧或氮(即, > NH 或 NR¹), 所以所述物质是酯(即, 氧缩合产物)、酰胺或酰亚胺(即, 氮缩合产物)或它们的混合物, 包括二酯、二酰胺、酯-酰胺、酯-酰亚胺及其它混合产物。如上所述, 每个 R 和 R¹ 独立地是氢或烃基, 条件是 R 或 R¹ (如果 Y 是 > NR¹ 基团, 则其可以存在) 中至少一个是烃基。烃基通常含有 1-150 个碳原子或在备选的实施方案中 4-30 个碳原子或 6-20 或 10-20 或 11-18 或 8-10 个碳原子。

[0037] 在上述通式中, n 和 m 独立地是 1-5 的整数。在某些实施方案中, n 和 m 中至少一个大于 1, 即, 2-5 或 2-4 或 2-3, 并且另一个可以是 1 或上述范围中的任何数。当 n 和 m 都是 1 时, 适合的结构是基于乙醇酸, HO-CH₂-CO₂H 的结构, 即其中 X 是 -CH₂- 基团。其中 X 是 -CH₂CH₂- 的相应酸是乳酸, 其也可以是可用的。此类物质可以形成相应的酯和酰胺。其中 n 或 m 中至少一个大于 1 的酸的实例包括苹果酸 (n = 2, m = 1)、酒石酸 (n = 2, m = 2) 和柠檬酸 (n = 3, m = 1)。琥珀酸不包括在该酸清单中, 因为 m = 0。其中 n 是 2 或更大的那些物质还可以以酰亚胺形式存在。可以采用混合物质例如酯酰胺、酯酰亚胺、酰胺酰亚胺、二酯、二酰胺、二酯酰胺、酯二酰胺和二酰亚胺, 条件是羧基的数目适当地大。在一个实施方案中, 摩擦改进剂包括酰亚胺、二-酯、二-酰胺、二-酰亚胺、酯-酰胺、酯-酰亚胺或酰亚胺-酰胺。在一个实施方案中, 摩擦改进剂包括酰亚胺, 二-酯, 二-酰胺或酯-酰胺。

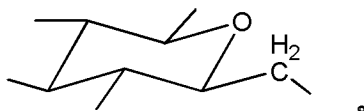
[0038] 所述二-酯、二-酰胺和酯-酰胺化合物可以通过使二元羧酸(例如酒石酸)与胺或醇, 任选地在已知的酯化催化剂存在下反应制备。在酯-酰亚胺化合物的情况下, 必须具有至少三个羧酸基(例如柠檬酸)。在二-酰亚胺的情况下, 必须具有至少四个羧酸基。实例包括酒石酸、柠檬酸和乙醇酸的酯、酰胺和酰亚胺, 在某些实施方案中, 酒石酸酯、酒石酰胺和酒石酰亚胺。特别地, 油基酒石酰亚胺已经发现是可用的, 以及酒石酸 C₁₂₋₁₆ 烷基酯二酯。酒石酸 C₁₂₋₁₆ 烷基酯二酯可以含有含 12、13、14 和 15 个碳原子的烷基的混合物或它

们的组合。含 16 个碳原子的烷基可以按或可以不按明显的量存在。所述 C_{12-16} 烷基可以是直链或支化的,任何 R 或 R^1 基团也可以这样。

[0039] 可以反应的醇包括一元或多元直链或支化醇。适合支化醇的实例包括 2-乙基己醇、异十三烷醇、格尔伯特醇和它们的混合物。一元醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇、二十烷醇或它们的混合物。在一个实施方案中,一元醇含有 5-20 个碳原子。适合的多元醇的实例包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甘油、山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、淀粉、葡萄糖、蔗糖、甲基葡萄糖苷或它们的混合物。在一个实施方案中,多元醇与一元醇一起混合使用。通常,在这样的组合中,一元醇占混合物的至少 60 摩尔%,或至少 90 摩尔%。

[0040] 按照原样形成分子的核的适合的 X 基团可以包括 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $>\text{CHCH}<$ (其中“ $<$ ”和“ $>$ ”代表与碳原子的两个键)、 $>\text{CHCH}_2-$ 和 $>\text{C}(\text{CH}_2-)_2$, 其中所述键由合适的 $-\text{C}(\text{O})\text{YR}$ 和 $-\text{OR}^2$ 基团占据。在一个备选的实施方案中,“核”可以具有单糖的结构特性 (reminiscent),例如

[0041]

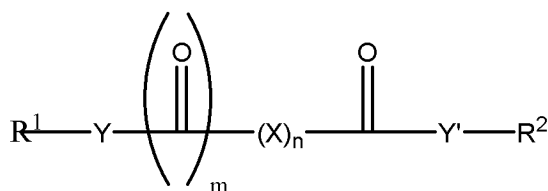


[0042] 上述结构中的 $-\text{OR}^2$ 基团可以类似地独立地是羟基,其中 R^2 是氢,或与 R 或 R^1 同样类型的烃基或具有例如 1-4 个碳原子的烃基,或酰基,包括源自低级羧酸例如含 1-6 个碳原子的那些例如乙酸、丙酸或丁酸的酰基。在某些实施方案中,所有 R^2 是氢。

[0043] 据信,为了实现本发明技术的优点,分子中的至少一个 $-\text{OR}^2$ 基团应该位于在 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-\text{R}$ 基团之一的 α 或 β 位的碳原子上。因此,为了说明,在乙醇酸 (羟基乙酸) 中, $-\text{OH}$ 基团位于在羧基的 α 位的碳原子上。在乳酸中, $-\text{OH}$ 基团也在 α 碳上。在其它分子例如柠檬酸中,在羟基和各个羧基之间存在多种 α 和 β 关系。

[0044] 同样的化学结构在最新的专利申请例如 W02008/147700 中还以不同形式书写;参见例如该文献的权利要求 1。其中,所述结构表示为

[0045]



[0046] 其中 R^1 、 R^2 、Y、Y'、X 及其它变量在所述文献中的定义对应于本发明技术的含酸、酯、酰胺或酰亚胺基团和醇基团的结构。

[0047] 本发明技术的摩擦改进剂可以是硼酸化或没有硼酸化的。

[0048] 在一个实施方案中,摩擦改进剂源自酒石酸。用于制备本发明酒石酸酯的酒石酸可以商购,并且它可能以一种或多种异构形式存在,例如 d-酒石酸、l-酒石酸或 d,l-酒石酸或内消旋酒石酸,这通常取决于来源 (天然) 或合成方法 (从马来酸获得)。例如, d-酒石酸和 l-酒石酸的外消旋混合物从马来酸与过氧化氢 (用钨酸催化剂) 的催化氧化获得。本领域技术人员显而易见的是这些衍生物还可以由二酸的功能等效物制备,例如酯、酰氯

或酸酐。

[0049] 当摩擦改进剂源自酒石酸和一种或多种醇时,所得酒石酸酯在 25℃下可以是固体、半固体或油,这取决于制备所述酒石酸酯使用的具体的醇。对于在润滑组合物中用作添加剂,酒石酸酯有利地可溶于和 / 或可稳定分散于这样的油质组合物中。例如,要用于油中的组合物通常为油溶性和 / 或可稳定地分散在将使用它们的油中。本文所使用的术语“油溶性”不一定是全部所述组合物可在所有油中溶混或可以任何比例溶于所有油中。而是意指所述组合物可溶于要在其中起作用的油(例如矿物油或合成油)中,以使溶液显示一种或多种所需性能的程度溶解。类似地,这样的“溶液”不一定是严格物理或化学含义的真溶液。它们对还可以是微乳液或胶态分散体,对本发明而言,从实际目的来看它们显示出足够接近于真溶液的性能而可以在本发明范围内与真溶液互换。

[0050] 当摩擦改进剂是柠檬酸衍生物时,实例包括柠檬酸三烷基酯和硼酸化柠檬酸三烷基酯,例如,柠檬酸三乙酯、柠檬酸三戊酯与柠檬酸乙基二戊基酯、硼酸化柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、与 1,2-丙二醇酯交换的柠檬酸三乙酯、0-乙酰基柠檬酸三乙酯、柠檬酸三乙酯琥珀酸十八烷基酯或它们的混合物。其它适合的柠檬酸酯包括柠檬酸 2-乙基己酯、柠檬酸十二烷基酯或它们的混合物。适合的柠檬酸酯的更详细描述公开在 W02005/087904 和美国专利 5,338,470 中。

[0051] (通过酒石酸与伯胺反应)制备适合的酒石酰亚胺的方法的详细描述公开在美国专利 4,237,022 中;参见例如,第 4 和 5 栏。简单地说,此类物质通过使酒石酸和一种或多种伯胺反应制备。所述反应在足够高以形成酰亚胺并除去缩合水的温度下进行。适合的温度包括如 110℃-200℃或 120-180 或 130-165℃。类似的酰亚胺可以通过使相关的多元羧酸反应制备。适合的胺具有通式 RNH_2 , 其中 R 代表烃基,通常含 5-150 个碳原子,或 5-50 或 6-26 或 8-18 个碳原子的烃基。示例性的伯胺包括正己胺、正辛胺(辛基胺)、正癸胺、正十二烷基胺(月桂胺)、正十四烷基胺(肉豆蔻基胺)、正十五烷基胺、正十六烷基胺(棕榈基胺)、十七烷基胺(margarylamine)、正十八烷基胺(硬脂胺)和油胺。胺可以是脂族胺并且也可以是饱和或不饱和、支化或未支化的,但是在 α 碳处的大规模支化(即,叔烷基胺)可能是不太希望的,因为硬脂拥挤可能抑制反应和酰亚胺形成。在一个实例中,所形成的酰亚胺是油基酒石酰亚胺。

[0052] 美国专利申请 2005/198894 公开了适合的羟基羧酸化合物,和它们的制备方法。加拿大专利 1183125;US 专利公开号 2006/0183647 和 2006/0079413;PCT 申请 W02008/067259;和英国专利 2 105 743A 都公开了适合的酒石酸衍生物的实例。

[0053] 本发明技术的摩擦改进剂可以按润滑组合物的 0.01 重量%-2 重量%,或 0.05-1.5 重量%,或 0.1-1 重量%或 0.2-0.6 重量%存在。

[0054] 本发明技术的润滑剂还将含有聚(甲基)丙烯酸酯粘度改进剂聚合物。本文所使用的表述“(甲基)丙烯酸酯”和类似表述应理解是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或它们的混合物(或相应的酸、酰胺等,如上下文可能指明的那样)。粘度改进剂聚合物将包含 2-45 重量%(甲基)丙烯酸甲酯单体单元,即源自丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯单体的聚合单元,0-10 重量%一种或多种(甲基)丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元,50-97 重量%一种或多种(甲基)丙烯酸 C_8-C_{30} (例如, C_{12-15}) 烷基酯单体单元和 0.5-10 重量%一种或多种含氮单体的单体单元。所述烷基可以是直链或支化、饱和或不饱和的。在某些实施方案中,一些或

所有烷基是直链和饱和的。也可以存在其它单体单元。

[0055] 聚合物内的(甲基)丙烯酸甲酯单元可以是甲基丙烯酸甲酯并且可以按聚合物的 2-45 重量%,或聚合物的 3-40,或 3-10,或 3-5,或 10-45,或 15-45,或 18-40,或 19 或 20-30 重量%的量存在。(甲基)丙烯酸 C_2-C_6 酯单元可以是甲基丙烯酸丁酯单元。所述 C_2-C_6 单元可以按聚合物的 0-10 重量%或 0.1-5 重量%或 0.5-2 重量%存在。在一些实施方案中,甲基和(甲基)丙烯酸 C_{2-6} 酯可以一起按 2-50 或 16-32 或 18-25 或 19-22%的总量存在。(甲基)丙烯酸 C_8-C_{30} 酯单元可以是甲基丙烯酸 $C_{10}-C_{16}$ 烷基酯或它们的混合物例如甲基丙烯酸月桂基(即,正十二烷基)酯。此类单元可以按聚合物的 50-97 重量%,或聚合物的 60-95 或 70-90,或 70-80 或 75-80 重量%存在。

[0056] 粘度改进剂聚合物还将含有 0.5-10 重量%一种或多种分散剂单体的单体单元,该分散剂单体可以是含氮单体。此类单体通常具有向聚合物赋予分散剂性质的类型,因此该聚合物有时称为分散剂粘度改进剂。所述含氮单体可以是(甲基)丙烯酸类单体例如甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺。即,含氮结构部分与丙烯酸系结构部分的连接可以经由氮原子或者氧原子,在这种情况下,所述单体的氮将位于单体单元中的其它地方。含氮单体也可以是(甲基)丙烯酸类单体之外的单体,例如乙烯基-取代的氮杂环单体和乙烯基取代的胺。含氮单体是众所周知的,实例例如公开在美国专利 6,331,603 中。适合的单体包括丙烯酸二烷基氨基烷基酯、甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯、二烷基氨基烷基丙烯酰胺、二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺、N-叔烷基丙烯酰胺和 N-叔烷基甲基丙烯酰胺,其中烷基或氨基烷基可以独立地含有 1-8 个碳原子。含氮单体可以是例如,叔丁基丙烯酰胺、N-(3-(二甲基氨基)丙基)甲基丙烯酰胺、二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑或 N-乙烯基己内酰胺。它还可以是 W02005/087821 中公开的基于任何芳族胺的(甲基)丙烯酰胺,包括 4-苯基偶氮苯胺、4-氨基二苯胺、2-氨基苯并咪唑、3-硝基苯胺、4-(4-硝基苯基偶氮)苯胺、N-(4-氨基-5-甲氧基-2-甲基-苯基)苯甲酰胺、N-(4-氨基-2,5-二甲氧基苯基)苯甲酰胺、N-(4-氨基-2,5-二乙氧基-苯基)苯甲酰胺、N-(4-氨基-苯基)苯甲酰胺、4-氨基-2-羟基苯甲酸苯酯和 N,N-二甲基亚苯基二胺。含氮单体可以通过诸如与甲基丙烯酸酯单体共聚,接枝到聚合物上或与聚合物的酸或酯基缩合的方法结合到聚合物中。

[0057] 或者,分散剂单体可以描述为含侧烃基的单体,该侧烃基被含氮或含氧基团,例如氨基或羟基取代。具有含氧基团的分散剂单体的实例是(甲基)丙烯酸羟烷基酯例如甲基丙烯酸羟乙酯。

[0058] 含氮单体的量通常占聚合物的 0.5-10 重量%,在其它实施方案中,占聚合物的 0.7-7 或 0.8-5 或 1-5 或 2-4 重量%。分散剂单体还可以用来为聚合物和含该聚合物的润滑剂赋予改进的粘度指数性能(即,“粘度指数提高”),以及赋予分散性,而不会牺牲聚合物的油溶性。

[0059] 聚合物的重均分子量 M_w 可以是 20,000-1,000,000 或 100,000-500,000 或 200,000-500,000,或 50,000-500,000,或 250,000-450,000 或 200,000-450,000。

[0060] 在一个实施方案中,聚合物可以是包含如下单体单元的聚甲基丙烯酸酯聚合物: 15 至 35 或至 45 重量%甲基丙烯酸甲酯单体单元,0 至 10 重量%一种或多种甲基丙烯酸 C_2-C_6 烷基酯单体单元,50 至 83 或至 84 重量%一种或多种甲基丙烯酸 $C_{10}-C_{16}$ 烷基酯单体单

元和 1 或 2 至 8 重量%一种或多种含氮甲基丙烯酸系单体的单体单元,所述聚合物具有大约 50,000 至大约 500,000 的重均分子量。

[0061] 在另一个实施方案中,聚合物包含 19-27.5 重量%甲基丙烯酸甲酯单元,0.5-2 重量%甲基丙烯酸丁酯单元,70-78.5 重量%甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯和 2-4 重量%甲基丙烯酸二甲氨基乙酯或二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺的单元,所述聚合物具有 300,000-400,000 的重均分子量。

[0062] 在又一个实施方案中,聚合物包含 3-4 重量%甲基丙烯酸甲酯单元,0.8-1.0 重量% N- 乙烯基吡咯烷酮和 95-96.2 重量%甲基丙烯酸较长链烷基酯单元,尤其是甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯,所述聚合物具有 200,000-250,000 的重均分子量。

[0063] 在某些实施方案中,聚合物不含二-或多官能化单体。在某些实施方案中,聚合物基本上是直链的。

[0064] 粘度改进剂聚合物在所述润滑组合物中的量可以为所述组合物(以无油基表示)重量百分数的 0.5-4 重量%。这样的量可以是与润滑粘度的油一起提供在 150℃下具有小于 2.9mm²s⁻¹,或 2.0-2.8 或 2.1-2.7mm²s⁻¹ 的粘度的配制润滑剂的量。此种物质可以对应于具有 0W-20 或 0W-30 或 0W-40 的粘度等级的润滑剂配方。

[0065] 油溶性钼化合物

[0066] 本发明技术的润滑剂可以含有,或可以不包括呈油溶性钼化合物形式的钼。然而,钼的量为润滑剂组合物的 500ppm 重量以下,即 0-500ppm,例如 400 或 300 或 200 或 100 或 50 或 10 或 1ppm 以下。钼的量的下限可以是 0 或 0.01 或 0.1 或 1ppm。在其它实施方案中,钼的量的下限可以是 10 或 50 或 100ppm。如果钼存在,则适合的量因此可以包括 10-500ppm,或 50-400,或 100-300ppm。在某些实施方案中,配方基本上不含钼。

[0067] 如果存在钼化合物,则它可以具有抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改进剂或它们的混合的功能特性。通常,油溶性钼化合物包括二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐、黄原酸钼、钼硫化物、钼羧酸盐、钼醇盐或它们的混合物。钼硫化物包括二硫化钼。在一个实施方案中,油溶性钼化合物可以选自二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐和它们的混合物。在一个实施方案中,油溶性钼化合物是二硫代氨基甲酸钼。可以存在的二硫代氨基甲酸钼的实例包括以商品名例如 Molyvan 822™ 和 Molyvan™ A 从 R. T. Vanderbilt Co., Ltd. 销售的市售物质和以商品名 Adeka Sakura-Lube™ S-100、S-165、S-515、S-525 和 S-600 从 Asahi Denka Kogyo K. K 销售的市售物质和它们的混合物。

[0068] 油溶性硼化合物

[0069] 本发明技术的润滑剂可以含有,或可以不包括呈油溶性硼化合物形式的硼。然而,硼的量为润滑剂组合物的 200ppm 重量以下,即 0-200ppm,例如 100 或 50 或 10 或 1ppm 以下。硼的量的下限可以是 0 或 0.01 或 0.1 或 1ppm。在某些实施方案中,配方基本上不含硼并且可以不含或基本上不含硼酸化分散剂(如下所述)。可以为组合物贡献硼的其它类型的化合物可以包括上述硼酸化无灰抗磨剂,硼酸化清净剂、硼酸和硼酸酯例如硼酸化环氧化物。

[0070] 其它性能添加剂

[0071] 组合物任选地包含其它性能添加剂。其它性能添加剂包含以下中的至少一种:金属钝化剂、粘度改进剂(上述粘度改进剂之外的)、清净剂、摩擦改进剂(上述摩擦改进剂之外的)、抗磨剂(上文描述的摩擦改进剂之外的)、缓蚀剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、极压

剂、抗氧化剂（本发明的油溶性钼化合物之外的）、泡沫抑制剂（消泡剂）、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂和它们的混合物。通常，完全配制的润滑油将含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0072] 在一个实施方案中，润滑组合物还包含抗氧化剂、过碱性清净剂、分散剂例如琥珀酰亚胺分散剂或它们的混合物中的至少一种。在一个实施方案中，润滑组合物包含摩擦改进剂和含磷抗磨剂。

[0073] 清净剂

[0074] 润滑剂组合物任选地包含中性或过碱性清净剂。适合的清净剂基质包括酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarates、水杨酸盐、羧酸、含磷的酸、一和 / 或二硫代磷酸、烷基酚、硫偶联的烷基酚化合物和水杨苷。各种过碱性清净剂和它们的制备方法更详细描述在许多专利出版物中，包括 W02004/096957 和其中引用的参考文献。清净剂基质通常用金属例如钙、镁、钾、钠或它们的混合物盐化，并且可以进一步用酸性物质例如二氧化碳处理以帮助结合碱，从而形成碳酸化物质。实例包括过碱性碳酸化磺酸钙清净剂和过碱性碳酸化钠清净剂。过碱性清净剂可以具有 100-500 或 250-450 或 300-400 的总碱值，基于含油基计算（例如，含大约 50% 稀释油的市售物质）。清净剂可以按 0 重量% -10 重量%，或 0.1 重量% -8 重量%，或 0.4 重量% -4 重量%，或 0.5-2 重量% 或 0.6-1 重量%（无油基）存在。

[0075] 分散剂

[0076] 分散剂通常以无灰型分散剂已知，因为在混合入润滑油组合物中之前，它们不含成灰金属并且当添加到润滑剂和聚合物分散剂中时它们通常不导致任何成灰金属。无灰型分散剂的特征在于极性基团连接到分子量较高的烃链上。典型的无灰分散剂包括 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括源自数均分子量 350-5000，或 500-3000 的聚异丁烯的聚异丁烯琥珀酰亚胺。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备例如公开在美国专利 3, 172, 892 或美国专利 4, 234, 435 或 EP 0355895 中。琥珀酰亚胺分散剂通常是由多胺，通常是多（亚乙胺）形成的酰亚胺。

[0077] 在一个实施方案中，本发明包含源自具有 350-5000 或 500-3000 的数均分子量的聚异丁烯的聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂。聚异丁烯琥珀酰亚胺可以单独使用或与其它分散剂组合使用。

[0078] 另一类无灰分散剂是曼尼希碱。曼尼希分散剂是烷基酚与醛（特别是甲醛）和胺（特别是聚亚烷基多胺）的反应产物。烷基通常含有至少 30 个碳原子。

[0079] 分散剂还可以通过常规方法通过与各种试剂中的任一种反应而后处理。这些试剂包括硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。

[0080] 分散剂可以按润滑组合物的 0 重量% -20 重量%，或 0.1 重量% -15 重量%，或 0.1 重量% -10 重量%，或 1 重量% -6 重量% 存在。

[0081] 抗氧化剂

[0082] 抗氧化剂化合物是已知的并包括例如，硫化烯烃（通常硫化 4- 丁氧甲酯基环己烯或其它烯烃硫化物）、烷基化二苯胺（例如，壬基二苯胺，通常二 - 壬基二苯胺、辛基二苯胺、二 - 辛基二苯胺）、受阻酚类或它们的混合物。抗氧化剂化合物可以单独使用或组合使用。抗氧化剂可以按润滑组合物的 0 重量% -20 重量%，或 0.1 重量% -10 重量%，或 1 重

量% -5 重量%存在。

[0083] 受阻酚抗氧化剂可以含有仲丁基和 / 或叔丁基作为空间位阻基团。酚基团可以被烃基和 / 或与第二芳族基团连接的桥连基团取代。适合的受阻酚抗氧化剂的实例包括 2,6-二-叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二-叔丁基苯酚或 4-丁基-2,6-二-叔丁基苯酚或 4-十二烷基-2,6-二-叔丁基苯酚。在一个实施方案中,受阻酚抗氧化剂是酯并可以包括,例如,得自 Ciba 的 Irganox™ L-135 或源自 2,6-二-叔丁基苯酚和丙烯酸烷基酯的加成产物,其中所述烷基可以含有 1-18,或 2-12,或 2-8,或 2-6 或 4 个碳原子。适合的含酯受阻酚抗氧化剂化学的更详细描述参见美国专利 6,559,105。在一个实施方案中,润滑剂不含(或含降低量的)酚类抗氧化剂,它们有时认为含有环境上不许可的副产物。

[0084] 粘度改进剂

[0085] 额外的粘度改进剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物、乙烯-丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化异戊二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚(烷基苯乙烯)、氢化烯基芳基共轭二烯共聚物、聚烯烃、马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯、或(α -烯烃马来酸酐)共聚物的酯。分散剂粘度改进剂(通常称为 DVM)包括官能化的聚烯烃,例如用酰化剂(例如马来酸酐)和胺的反应产物官能化的乙烯-丙烯共聚物;用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯,或与胺反应的酯化的苯乙烯-马来酸酐共聚物。任选的额外粘度改进剂和 / 或分散剂粘度改进剂的总量可以是润滑组合物的 0 重量% -20 重量%,0.1 重量% -15 重量%,或 0.1 重量% -10 重量%。

[0086] 抗磨剂,包括含磷的锌盐

[0087] 润滑剂组合物任选地还包含至少一种其它抗磨剂(除了本发明摩擦改进剂之外的,其还可以充当抗磨剂)。适合的抗磨剂的实例包括磷酸酯,硫化烯烃,含硫抗磨添加剂,包括二烷基二硫代磷酸金属盐(例如二烷基二硫代磷酸锌),含硫代氨基甲酸酯的化合物,包括,硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶联的硫代氨基甲酸酯和双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物,和多元醇和酸的单酯例如单油酸甘油酯。在一个实施方案中,润滑组合物不含二烷基二硫代磷酸锌盐。在一个实施方案中,润滑组合物还包括二烷基二硫代磷酸锌。抗磨剂可以按润滑组合物的包括 0 重量% -15 重量%,或 0 重量% -10 重量%,或 0.05 重量% -5 重量%或 0.1 重量% -3 重量%的范围存在。当抗磨剂是含磷物质例如二烷基二硫代磷酸锌时,其任选的存在可以为配方贡献 0-1.4 重量% P,或在其它实施方案中,为配方贡献 0.005-0.5,或 0.01-0.3,或 0.05-0.2,或 0-0.14 或 0-0.12 或 0-0.1,或 0.005-0.05 重量% P,或这些限值的组合。

[0088] 摩擦改进剂

[0089] 在一个实施方案中,还包含摩擦改进剂,或它们的混合物。通常,摩擦改进剂可以按包括 0 重量% -10 重量%,或 0.05 重量% -8 重量%或 0.1 重量% -4 重量%的范围存在。适合的摩擦改进剂的实例包括胺、酯或环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪咪唑啉(即,长链脂肪酰胺、长链脂肪酯、长链脂肪环氧化物衍生物,和长链脂肪咪唑啉);烷基含磷酸的胺盐。摩擦改进剂还可以涵盖物质例如硫化脂肪化合物和烯烃、甘油三酯(例如向日葵油)或多元醇和脂族羧酸的单酯。“脂肪”可以是指 7 或更多个碳原子。

[0090] 其它添加剂

[0091] 其它性能添加剂例如缓蚀剂,如,包括美国申请 US05/038319 的 5-8 段中描述的那些,辛酸辛酸盐,和十二碳烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸例如油酸与多胺的缩合产物,或以商品名 **Synalox®** 缓蚀剂销售的商业缓蚀剂。其它添加剂包括金属减活剂,包括苯并三唑的衍生物(通常甲基苯并三唑)、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或 2-烷基二硫代苯并噻唑;泡沫抑制剂,包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂,包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物;倾点下降剂,包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。极压(EP)剂也可以存在,包括含硫和含氯硫的 EP 剂、氯化烃 EP 剂和磷 EP 剂。

[0092] 又一种添加剂可以是油溶性钛化合物,例如,公开的申请 US-2006-0217271 中描述的油溶性钛化合物。此类物质可以提供各种性能利益。可以使用的钛化合物包括钛醇盐例如异丙醇钛(IV)或 2-乙基己醇钛(IV),钛羧酸盐,例如柠檬酸钛,或钛改性分散剂。如果存在,可溶钛化合物的量可以是润滑剂提供 1-1000ppm 重量钛,或者 2-100 或 5-75 或 5-50 或 10-30ppm 钛的量。

[0093] 工业应用

[0094] 润滑组合物可以用于机械装置中通常出现的表面范围中,包括铁和铝合金表面。机械装置包括内燃发动机、齿轮箱、自动变速器、液压装置和涡轮。通常,润滑组合物可以是发动机油、齿轮油、自动变速器油、液压流体、涡轮油、金属加工液或循环油。在一个实施方案中,机械装置是内燃发动机(汽油或柴油燃料 2-冲程或 4-冲程汽车、卡车、越野车或船舶),其可以通过向其中提供本文描述的润滑剂组合物加以润滑。

[0095] 内燃发动机的润滑剂组合物可以适合于任何发动机润滑剂,不管硫、磷或硫酸盐灰分(ASTM D-874)含量如何。发动机油润滑剂的硫含量可以是 1 重量%或更低,或 0.8 重量%或更低,或 0.5 重量%或更低,或 0.3 重量%或更低。在一个实施方案中,硫含量可以在 0.001 重量%-0.5 重量%,或 0.01 重量%-0.3 重量%的范围内。磷含量可以是 0.2 重量%或更低,或 0.1 重量%或更低,或 0.085 重量%或更低,或甚至 0.06 重量%或更低,0.055 重量%或更低,或 0.05 重量%或更低。在一个实施方案中,磷含量可以是 100ppm-1000ppm,或 325ppm-700ppm。总硫酸盐灰分含量可以是 2 重量%或更低,或 1.5 重量%或更低,或 1.1 重量%或更低,或 1 重量%或更低,或 0.8 重量%或更低,或 0.5 重量%或更低。在一个实施方案中,硫酸盐灰分含量可以是 0.05 重量%-0.9 重量%,或 0.1 重量%或 0.2 重量%至 0.45 重量%。

[0096] 下列实施例提供对本发明的说明。这些实施例并非穷举并且不打算限制本发明的范围。

实施例

[0097] 实施例 1. 酒石酸酯的制备

[0098] 向 12L 4-颈烧瓶中加入 1450g 酒石酸(DL)、3480g 主要直链的混合 C12-14 醇和 387g 主要支化的十三烷醇,连同 132.0g 甲磺酸和 2288g 甲苯。该反应烧瓶安装有搅拌器、提供小于大约 14L/min(0.5ft³/min)的氮气流体的氮气入口和具有冷凝器的迪安-斯达克阱。在 125℃下在两天的过程中加热反应混合物 10 小时,除去 341g 水,然后加热到 130℃保持

4 小时。通过在 130℃ 下在 2.6kPa (20 托) 下加热 2 小时真空除去甲苯。获得 4806g 产物。

[0099] 实施例 2-7 润滑剂配方。

[0100] 如下表中指示的那样制备润滑剂：

[0101]

组分(重量%)	实施例:	2*	3*	4	5	6	7	8
基础油 (100 N)		- 余量 -						
摩擦改进剂:								
实施例 1 中的酒石酸酯		无			0.50	0.50	0.50	0.50
油基酒石酰亚胺				0.50				
二硫代氨基甲酸 Mo			0.75 ³					0.20 ⁴
粘度改进剂:								
Viscoplex® 6-850 ¹		4.50	4.50	4.50	4.50	4.30		
共聚物 ²							5.60	5.60
过碱性 Ca 磺酸盐 (包括大约 42%油)		1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
琥珀酰亚胺分散剂 (47%油)		4.10	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10
二烷基二硫代磷酸锌盐 (8-9%油)		0.86	0.86	0.86	0.86	0.56	0.56	0.56
抗氧化剂		1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81
倾点下降剂		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
添加 1 次要组分		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51

[0102]

[0103] *对比或参照实施例

[0104] ¹Evonik RohMax USA Inc. 的产品,据信含有大约 3.4 重量%甲基丙烯酸甲酯单体,大约 0.9 重量% N- 乙烯基吡咯烷酮作为含氮单体和余量的甲基丙烯酸较长链烷基酯单体,尤其是甲基丙烯酸月桂酯, Mw 214,000。报道的量认为包括 70% 稀释油。

[0105] ² 大约 76 重量%甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 酯,大约 19.5%甲基丙烯酸甲酯,大约 1%甲基丙烯酸丁酯和大约 3.4%甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物, Mw310,000,包括 67 重量%油。

[0106] ³750ppm Mo,测量的

[0107] ⁴ 提供 200ppm Mo。

[0108] 测试上面某些配方的粘度、沉积物和摩擦性能,结果示于下表和图 1 中。KV40 是 40℃运动粘度,以 mm²s⁻¹ 计,KV100 是 100℃运动粘度。VI 是通过 ASTM D 2270 测得的粘度

指数。HTHS 是在 150℃ 和 1.0×10^6 的剪切速率下使用 Tannas Tapered Bearing Simulator 根据 ASTM D4683 的动态粘度。CCS 是在 -35℃ 根据 ASTM D 5293 的 Cold Crank Simulator 试验, 单位为 mPa·s (cps)。TEOST 33C 是由 ASTM D 6336 限定的热氧化试验。(“6-850”在该表中是指作为粘度改进剂的 **Viscoplex® 6-850**)

[0109]

实施例:	2*	3*	4	5	6	7
粘度:						
KV40	41.56	42.23	39.77	39.26	38.63	37.25
KV100	9.30	9.44	8.81	8.73	8.56	8.74
VI	216	216	210	211	209	225
HTHS	2.65	2.66	2.62	2.60	2.52	2.63
CCS	5299	5389	5189	5320	5341	5661
TEOST 33C						
总沉积物, mg	43.0	105.1	39.8	45.4	n.d.	n.d.

[0110] n. d. = 没有测定

[0111] 结果表明所有配方具有大致相等的好的粘度。然而, 本发明技术的物质的沉积物 (酒石酸酯和酒石酰亚胺, 根据 TEOST 试验) 显著地好于当存在钼时获得的结果。

[0112] 还使某些上述配方经历“HFRR”(高频率往复移动装备) 试验。这是评价在可以从 PCS Instruments 获得的程序控制温度装备中的边界润滑摩擦性能的试验。HFRR 条件包括 200g 负荷, 75 分钟试验持续时间, 1000 μ m 冲程, 20Hz 频率和在 40℃ 下初始 15 分钟接着以 2℃ / 分钟的速率线性提高到 160℃ 的温度分布。上试件是 6mm 直径钢球, 下试样是平钢盘, 两者都可以从 PCS Instruments 获得 (部件号 HFRSSP)。通过用测得的平行于往复运动方向的摩擦力除以施加的负荷计算在给定温度下的摩擦系数。

[0113] 在 105℃ 和 125℃ 下的摩擦结果 (在大约平均温度下数个独立测量值的平均值) 提供在下表中。出于特定的考虑选择这些温度, 因为它们代表工业标准 Sequence VIB Test 中遇到的特征温度 (ILSAC 规格)。Sequence VIB 是测量润滑剂改进小客车和轻型卡车的燃料经济性的能力的点火发动机测功机试验。在该试验中, 在 125、105、70 和 45℃ 的温度下取得燃料经济性测量值。在较低的温度下, 试验以液动状态运转, 其中摩擦改进剂的优点由于粘稠油膜而没有被看出。然而, 在 105℃ 特别是 125℃ 下, 试验以边界润滑状态运转, 其中摩擦改进剂是有效的并且本发明的优点将是最明显的。在 105℃ 特别是 125℃ 下的 HFRR 测量值因此是尤其恰当的。

[0114]

实施例:	2*	3*	4	5
温度℃	无 FM	750ppm Mo	油基酒石酰亚胺	酒石酸酯
104.5	0.122	0.075	0.077	0.096

104. 7	0. 123	0. 079	0. 078	0. 099
104. 8	0. 123	0. 08	0. 079	0. 098
104. 9	0. 124	0. 082	0. 078	0. 096
105. 2	0. 124	0. 077	0. 075	0. 099
105. 2	0. 123	0. 082	0. 078	0. 097
105. 4	0. 122	0. 078	0. 077	0. 096
平均, 105℃	0. 1230	0. 0790	0. 0774	0. 0973
124. 5	0. 123	0. 086	0. 071	0. 092
124. 7	0. 123	0. 085	0. 070	0. 093
124. 9	0. 124	0. 084	0. 070	0. 094
125. 1	0. 121	0. 083	0. 071	0. 091
125. 4	0. 12	0. 084	0. 071	0. 093
平均, 125℃	0. 1222	0. 0844	0. 0706	0. 0926

[0115] HFRR 摩擦结果表明,与没有所述摩擦改进剂的润滑剂相比,本发明技术的摩擦改进剂显著地降低用它润滑的部件的摩擦系数。本发明技术的物质都提供在与通过利用钼化合物获得的一般范围中的摩擦系数,但是没有钼引起的沉积物恶化。含油基酒石酰亚胺的润滑剂实际上显示显著小于含钼的润滑剂的系数,特别是在 125℃ 下。它们代表非常好的低摩擦系数,这将导致发动机的改进的燃料经济性。

[0116] 众所周知,上述一些物质可以在最终配方中相互作用,以致最终配方的组分可能不同于最初添加的那些。由此形成的产物,包括本发明润滑剂组合物在其目标应用中形成的产物,可能不容易描述。虽然如此,所有这些改进型和反应产物包括在本发明范围内;本发明涵盖通过掺合上述组分制备的润滑剂组合物。

[0117] 本文所使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”以其普通意义使用,这是本领域技术人员熟知的。具体来说,它是指具有直接连接到分子其余部分的碳原子并主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:

[0118] 烃取代基,即,脂族(例如烷基或链烯基),脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-、以及脂环族-取代的芳族取代基,以及环经由该分子的另一部份来完成的环状取代基(例如两个取代基一起形成环);

[0119] 取代的烃取代基,即,含有非烃基团的取代基,在本发明的范围中该非烃基团不会改变所述取代基的主要烃特征(如,卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、和硫氧基(sulfoxy));

[0120] 杂取代基,即在本发明的范围中尽管主要具有烃性质但在本来由碳原子构成的链或环中含有非碳原子的取代基,涵盖诸如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑啉基的取代基。杂原子包括硫、氧和氮。一般而言,在烃基中就每 10 个碳原子而言将存在不多于 2 个、优选不多于 1 个非烃取代基;通常,在所述烃基中不存在非烃取代基。

[0121] 上面涉及的每篇文献通过引用并入本文。对任何文献的提及不是承认在任何司法权中此文献有资格作为现有技术或构成技术人员的公知常识。除了实施例中,或当另有明确说明时,本说明书中规定物质质量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应理解由词语“约”修饰。除非另有说明,本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品级物质,它们可以包含异构体、副产物、衍生物和其它通常认为将存在于商品级中的那些物质。然而,每种化学成分的量在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出,所述溶剂或稀释油可以通常存在于商业物质中,除非另有说明。应该理解的是,本文给出的任何上限和下限量、范围和比例可以独立地组合。类似地,本发明每种要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。本文所使用的表述“主要由... 构成”允许包括不会实质上影响研究中的组合物的基本和新颖特性的物质。