



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109072117 B

(45)授权公告日 2020.05.08

(21)申请号 201780027164.5

(73)专利权人 雅富顿化学公司

(22)申请日 2017.02.28

地址 美国弗吉尼亚州里士满春街500,
23219

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109072117 A

(72)发明人 克里斯汀·弗莱彻
威廉·Y·拉姆

(43)申请公布日 2018.12.21

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(30)优先权数据

15/147,211 2016.05.05 US

(51)Int.Cl.

C10M 141/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.01

C10M 161/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/019892 2017.02.28

审查员 娄升伟

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/192202 EN 2017.11.09

权利要求书3页 说明书26页

(54)发明名称

用于减少正时链拉伸的润滑剂组合物

(57)摘要

一种减少发动机中正时链拉伸的方法,其包含用润滑油组合物润滑所述正时链的步骤,所述润滑油组合物包括大量基础油;和少量添加剂包,所述添加剂包包括(a)至少一种高碱性钙洗涤剂,(b)至少一种硼酸化分散剂,(c)金属二烷基二硫代磷酸盐,和(d)至少一种钼化合物。所述润滑油组合物具有至少7.5mg KOH/g所述润滑油组合物的TBN值,至少80ppm的钼,以所述润滑油组合物的总重量计,所述润滑油组合物中总钙与所述润滑油组合物中总钼的重量比小于8.4;并且来自润滑组合物中的所述分散剂的氮与所述润滑油组合物中的总硼的重量比为2.6到3.0。

1. 一种减少发动机中正时链拉伸的方法,其包含用润滑油组合物润滑所述正时链的步骤,所述润滑油组合物包含:

大量基础油;和

少量添加剂包,所述添加剂包包括:

- a) 相对于所述润滑油组合物的总重量,以重量计,足以提供1000ppm到1800ppm的钙的量的至少一种高碱性钙洗涤剂,
- b) 至少一种硼酸化分散剂,
- c) 金属二烷基二硫代磷酸盐,和;
- d) 至少一种油溶性钼化合物;

其中所述润滑油组合物具有使用ASTM-2896的方法测定的至少7.5mg KOH/g润滑油组合物的TBN值,至少80ppm的钼,以所述润滑油组合物的总重量计,所述润滑油组合物中总钙与所述润滑油组合物中总钼的重量比小于8.4;并且来自所述润滑油组合物中的分散剂的氮与所述润滑油组合物中的总硼的重量比为2.6到3.0,并且所述润滑油组合物能够使发动机中的所述正时链拉伸减少到0.09%或更低,如通过福特链条磨损试验(Ford Chain Wear Test)经216小时测量。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基础油的SAE粘度等级为5W,并且所述润滑油组合物的硼的总ppm与总洗涤剂的TBN的比率为45到63。

3. 一种减少发动机中正时链拉伸的方法,其包含用润滑油组合物润滑所述正时链的步骤,所述润滑油组合物包含:

大量基础油;和

少量添加剂包,所述添加剂包包括:

- a) 相对于所述润滑油组合物的总重量,以重量计,足以提供1000ppm到1800ppm的钙的量的至少一种高碱性钙洗涤剂,
- b) 至少一种硼酸化分散剂,
- c) 金属二烷基二硫代磷酸盐,和;
- d) 至少一种油溶性钼化合物;

其中所述润滑油组合物具有使用ASTM-2896的方法测定的至少7.5mg KOH/g的TBN值,至少80ppm的钼,以所述润滑油组合物的总重量计,所述润滑油组合物中总钙与总钼的重量比小于8.4;并且所述润滑油组合物中来自分散剂的氮与总硼的重量比为2.6到3.0,其中所述润滑油组合物的硼的总ppm与总洗涤剂的所述TBN的比率为50到63,并且所述润滑油组合物能够使发动机中的所述正时链拉伸减少到0.09%或更低,如通过福特链条磨损试验(Ford Chain Wear Test)经216小时测量。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述润滑油组合物的硼的总ppm与总洗涤剂的所述TBN的比率为56到63。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物的总硼与总氮的重量比小于1.0。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物的总硫与总钼的重量比为1:1到17:1。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基础油的SAE粘度等级为5W-30,并且所述润滑

油组合物的总钼含量大于150ppm。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物含有一定量的高碱性含钙洗涤剂,以所述润滑油组合物的总重量计,其为所述润滑油组合物提供1100ppm到1600ppm的钙。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物的磷含量为100ppm到1000ppm。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物的来自所述洗涤剂的金属ppm与硼的总ppm的重量比为5.7到8.5。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物的来自所述洗涤剂的金属ppm与所述硼的总ppm的重量比为5.7到6.5。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属二烷基二硫代磷酸盐为二烷基二硫代磷酸锌,并且所述二烷基二硫代磷酸锌为所述润滑油组合物提供700ppm到900ppm的锌。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述添加剂包包含至少一种选自由磺酸镁洗涤剂和中性磺酸钙洗涤剂组成的组的洗涤剂。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基础油的粘度等级为0W-16,并且所述润滑油组合物具有至少200ppm的总硼含量、至少600ppm的总钼含量和不大于2550ppm的总硫含量。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物的总硼含量不大于310ppm,并且所述润滑油组合物包括至少一种非硼酸化分散剂。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述发动机为火花点火发动机。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述发动机为火花点火客车汽油发动机。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述润滑油组合物能够将发动机中的所述正时链拉伸减少到0.05%或更少,如通过福特链磨损试验(Ford Chain Wear Test)经216小时测量。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述添加剂包进一步包含一种或多种选自由抗氧化剂、摩擦改性剂、降凝剂和粘度指数改进剂组成的组的添加剂。

20. 一种减少发动机中正时链拉伸的方法,其包含用润滑油组合物润滑所述正时链的步骤,所述润滑油组合物包含:

大量基础油;和

少量添加剂包,所述添加剂包包括:

a) 相对于所述润滑油组合物的总重量,以重量计,足以提供1000ppm到1800ppm的钙的量的至少一种高碱性钙洗涤剂,

b) 硼酸化分散剂,所述硼酸化分散剂为烯烃共聚物丁二酸酐和至少一种多胺的反应产物,并且其中所述硼酸化分散剂经芳香族羧酸、芳香族聚羧酸或芳香族酸酐后处理,其中所有羧酸或酸酐基团直接连接到芳环,并用数量平均分子量小于500的非芳香族二羧酸或酸酐后处理,

c) 金属二烷基二硫代磷酸盐,和;

d) 至少一种油溶性钼化合物;

其中所述润滑油组合物具有使用ASTM-2896的方法测定的至少7.5mg KOH/g所述润滑油组合物的TBN值,至少80ppm的钼,以所述润滑油组合物的总重量计,所述润滑油组合物中总钙与所述润滑油组合物中总钼的重量比小于8.8;并且来自润滑油组合物中的所述分散剂的氮与所述润滑油组合物中的总硼的重量比为2.6到3.0,并且所述润滑油组合物能够使

发动机中的所述正时链拉伸减少到0.09%或更低,如通过福特链条磨损试验经216小时测量。

用于减少正时链拉伸的润滑剂组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及润滑油组合物，并且特别涉及润滑油添加剂组合物和使用润滑组合物减少正时链拉伸的方法。

背景技术

[0002] 在内燃机中，可能存在金属链，也称为正时链，其由轴承销、滚子、衬套以及内板和外板构成。由于施加在这些组件上的大量负荷和摩擦，正时链易受包括腐蚀性磨损的严重磨损的影响。为了解决这个问题，使用润滑剂减少存在金属间接触的运动零件之间的磨损。

[0003] 链延伸或正时链拉伸是在具有由于磨损而劣化的正时链的内燃机中发生的现象。链延伸主要发生在销、衬套和侧板磨损接触界面处。正时链拉伸会导致内燃机运行中的严重问题，并且可能对发动机性能、燃料经济性和排放产生影响。

[0004] 链延伸可能导致可操作地连接到正时链的部件的所期望正时的偏差。举例来说，这类偏差可能由于在操作期间链条跳过一个或多个链轮齿，或超过凸轮相位器的可调节性而引起。这些偏差可能会改变阀门和点火的相对正时。进气门正时影响空气和/或燃料混合物吸入气缸的时间。排气门正时影响功率输出，因为如果排气门没有在适当的时间打开，那么功率会由于气体经由排气门逸出而损失。另外，当排气门正时偏离时，因为在这种情况下未燃烧的燃烧气体可能通过排气阀逸出，所以未燃烧的碳氢化合物排放可能增加。

[0005] 在《对柴油发动机正时链磨损的润滑效果研究 (Investigation of Lubrication Effect on a Diesel Engine Timing Chain Wear)》, Polat, Ozay, M.Sc. 论文伊斯坦布尔技术大学科学技术研究所 (Istanbul Technical University Institute of Science and Technology) (2008年1月) 中研究不同基础油对柴油发动机正时链磨损的影响。这篇论文总结出基础油的选择可以影响柴油发动机中的正时链磨损。

[0006] 轻型柴油发动机中的正时链磨损由于多种因素造成，其中一个因素为烟尘对磨蚀的影响。Li, Shoutian 等人，《M-11/EGR 试验发动机中的磨损 (Wear in Cummins M-11/EGR)》，汽车工程师协会 (Society of Automotive Engineers, Inc.) (2001)，论文编号 2002-01-1672。这篇文章提到在具有废气再循环 (exhaust gas recirculation; EGR) 系统的发动机中，烟尘造成对衬垫、十字头和顶环面的磨蚀。文章还提到，非EGR柴油发动机中烟尘引起的磨损主要集中在GM 6.2L发动机的滚轮销磨损和Cummins M-11中的十字头磨损。

[0007] 汽油发动机中的链延伸通常由滚轮销磨损引起。结果，用于解决正时链拉伸的现有技术方法通常集中于抗磨剂的使用和选择。使用TGDi发动机，烟尘现在为汽油发动机燃烧的副产物，并且因此在这类发动机中可能发生由于这种烟尘产生而导致的链延伸。

[0008] 目前用于汽油发动机以减少正时链拉伸的润滑剂含有抗磨剂，因为人们认为这些添加剂能够减少正时链磨损。然而，如本申请的实例中所证明，某些典型的抗磨剂使正时链拉伸恶化。为了克服导致正时链拉伸的磨损问题，寻求一种用于减少引起滚轮销磨损的滚动和滑动摩擦力的解决方案。

[0009] 在某些情况下，已经使用分散剂和分散剂粘度改进剂解决磨损问题。举例来

说,美国专利第7,572,200B2号公开一种链驱动系统,其采用设计成用氢含量为10原子%或更少的薄硬碳涂膜涂布系统的滑动零件(包括链条和链轮)的润滑剂,以减少对链驱动系统的摩擦和磨损量。

[0010] 美国专利第8,771,119B2号公开一种用于链的润滑组合物,其包含80-95质量%的在室温下为液体的润滑剂和5-20质量%的在室温下为固体的蜡。据称蜡的添加提供更好的耐磨性并且为链条提供抗伸长性和更长寿命。

[0011] 美国专利第7,053,026B2号公开一种用于润滑输送链系统的方法。输送链可能暴露在高温下,并且通常需要基于多元醇酯的润滑剂。此专利着重于通过使用矿物油、聚(异丁烯)和多元醇酯的混合物来减少链磨损并使链表面上的沉积物减到最少。

[0012] 前述参考文献没有提供用于最小化内燃机中的正时链拉伸的适当解决方案。举例来说,已发现出于此目的提出的分散剂的使用提供不足以防止正时链拉伸的保护。因此,本公开提供一种使用钙洗涤剂和洗涤剂组合从而相比常规抗磨剂或分散剂的组合所提供的链延伸减少,提供更多链延伸减少的方法。

发明内容

[0013] 在第一方面,本公开涉及一种用于减少发动机中正时链拉伸的方法,其包含用润滑油组合物润滑所述正时链的步骤,所述润滑油组合物包含:

[0014] 大量基础油;和

[0015] 少量添加剂包,所述添加剂包包括:

[0016] a) 至少一种高碱性钙洗涤剂,

[0017] b) 至少一种硼酸化分散剂,

[0018] c) 金属二烷基二硫代磷酸盐,和;

[0019] d) 至少一种油溶性钼化合物;

[0020] 其中所述润滑油组合物具有使用ASTM-2896的方法测定的为至少7.5mg KOH/g润滑油组合物的TBN值,至少80ppm的钼,以所述润滑油组合物的总重量计,所述润滑油组合物中总钙与所述润滑油组合物中总钼的重量比小于8.4;并且润滑组合物中的分散剂中的氮与所述润滑油组合物中的总硼的重量比为2.6到3.0。

[0021] 在某些实施例中,基础油的SAE粘度等级为5W,并且润滑油组合物的润滑油组合物中硼的总ppm与总洗涤剂的TBN的比率为45到63或50到63,或56到63。

[0022] 在前述所有实施例中,润滑油组合物的润滑油组合物中总硼与润滑油组合物中总氮的重量比可小于1.0。

[0023] 在前述所有实施例中,润滑油组合物的润滑油组合物中总硫与润滑油组合物中总钼的重量比可为约1:1到17:1。

[0024] 在每个前述实施例中,基础油的SAE粘度等级可为5W-30,并且润滑油组合物的钼含量可大于150ppm。

[0025] 在前述所有实施例中,以润滑油组合物的总重量计,润滑油组合物可含有1000ppm到1800ppm的钙,或1100ppm到1600ppm,或1200到1500ppm的来自高碱性含钙洗涤剂的钙。

[0026] 在前述所有实施例中,高碱性钙洗涤剂可占润滑组合物的约0.9wt.%到约10wt.%,或约1wt.%到约5wt.%,或约1wt.%到约2wt.%。

[0027] 在前述所有实施例中,润滑油的磷含量可为100-1000ppm,或200-900ppm,或300-800ppm。

[0028] 在前述所有实施例中,添加剂包可另外包括一种或多种选自抗氧化剂、摩擦改性剂、降凝剂和粘度指数改进剂的添加剂。

[0029] 在前述所有实施例中,润滑油的润滑油组合物中洗涤剂中的金属ppm与润滑油组合物中硼的总ppm的重量比可为5.7到8.5或5.7到6.5。

[0030] 在前述所有实施例中,至少一种金属二烷基二硫代磷酸盐可为至少一种二烷基二硫代磷酸锌。

[0031] 在每个前述实施例中,润滑油组合物可具有通过二烷基二硫代磷酸锌递送到润滑油的可为700ppm到900ppm的Zn含量。

[0032] 在前述所有实施例中,添加剂包可包括至少一种选自由磺酸镁洗涤剂和中性磺酸钙洗涤剂组成的组的洗涤剂。

[0033] 在前述所有实施例中,添加剂包可包括磺酸镁洗涤剂。

[0034] 在前述所有实施例中,润滑油组合物的硼含量可不大于310ppm。

[0035] 在前述所有实施例中,润滑油组合物可包括至少一种非硼酸化分散剂。

[0036] 在前述所有实施例中,发动机可为火花点火发动机。

[0037] 在前述所有实施例中,发动机可为火花点火客车汽油发动机。

[0038] 在每个前述实施例中,分散剂可含有烯烃共聚物与至少一种多胺的反应产物或烯烃共聚物与丁二酸酐和至少一种多胺的反应产物,其中反应产物经芳香族羧酸、芳香族聚羧酸或芳香族酸酐后处理,其中所有羧酸或酸酐基团直接连接到芳环,并用数量平均分子量小于500的非芳香族二羧酸或酸酐后处理。

[0039] 在每个前述实施例中,润滑油组合物的总钼含量可为至少100ppm。

[0040] 在前述实施例中,基础油的粘度等级可为0W-16,并且润滑油组合物可具有至少200ppm的硼含量,至少600ppm的钼含量和不大于约2550ppm的硫含量。

[0041] 在前述所有实施例中,如通过福特链磨损试验在216小时内所测量,润滑油组合物能够将发动机中的正时链拉伸或延伸降低到0.1%或更低,或0.05%或更低。

[0042] 本公开的其它特征和优势将在以下描述中部分阐述,且/或可以通过实施本公开来习得。本公开的特征和优势可以借助于所附权利要求书中特别指出的要素和组合来实现和获得。

[0043] 应理解,前文大体描述以及以下详细描述仅是示例性以及解释性的且并不限制所要求保护的发明。

具体实施方式

[0044] 提供以下术语的定义以便阐明如本文所用的某些术语的含义。

[0045] 术语“油组合物”、“润滑性组合物”、“润滑油组合物”、“润滑油”、“润滑剂组合物”、“润滑组合物”、“全配方润滑剂组合物”、“润滑剂”、“曲轴箱油”、“曲轴箱润滑剂”、“机油”、“发动机润滑剂”、“电动机用油”和“电动机润滑剂”被认为是完全可互换的同义术语,都是指包含大量基础油和少量添加剂组合物的成品润滑产品。

[0046] 如本文所使用的术语“添加剂包”、“添加剂浓缩物”、“添加剂组合物”、“机油添加

剂包”、“机油添加剂浓缩物”、“曲轴箱添加剂包”、“曲轴箱添加剂浓缩物”、“电动机用油添加剂包”、“电动机用油浓缩物”被认为是完全可互换的同义术语,都是指润滑组合物的不包括大量基础油原料混合物的部分。添加剂包可以包括或不包括粘度指数改进剂或降凝剂。

[0047] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”是按照其普通意义使用,这是所属领域的技术人员众所周知的。具体地说,其是指碳原子直接连接至分子其余部分且主要具有烃特征的基团。烃基的实例包括:

[0048] (a) 烃取代基,即脂肪族取代基(例如烷基或烯基)、脂环族取代基(例如环烷基、环烯基)和经芳香族、脂肪族和脂环族取代的芳香族取代基,以及其中环是由分子的另一部分完成的环取代基(例如两个取代基一起形成脂环部分);

[0049] (b) 被取代的烃取代基,即在本公开的背景下,含有不改变主要烃取代基的非烃基的取代基(例如卤基(尤其氯基和氟基)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、胺基、烷氨基和硫氧基);和

[0050] (c) 杂取代基,即取代基在本公开的背景下虽然具有主要烃特征,但在原本由碳原子组成的环或链中含有除碳之外的原子。杂原子可以包括硫、氧和氮,并且涵盖如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基等取代基。一般来说,烃基中每十个碳原子存在不超过两个(例如不超过一个)非烃取代基;通常,烃基中不存在非烃取代基。

[0051] 除非另外明确规定,否则如本文所用,术语“重量百分比”是指所述组分占整个组合物重量的百分比。

[0052] 本文所用的术语“可溶性”、“油溶性”或“可分散性”可以但不一定表示化合物或添加剂可溶于、能溶解于、可混溶于或能够按所有比例悬浮于油中。然而,前述术语意指它们可溶于、能悬浮于、能溶解于或能稳定分散于油中,其程度足以使其在所述油的使用环境中发挥其预定作用。而且,其它添加剂的额外并入也可以允许必要时并入较高含量的特定添加剂。

[0053] 如本文所用的术语“TBN”用于表示如通过ASTM D2896或ASTM D4739的方法所测量的以mg KOH/g组合物为单位的总碱值。

[0054] 如本文中所采用的术语“烷基”指约1到约100个碳原子的直链、分支链、环和/或取代饱和链部分。

[0055] 如本文中所采用的术语“烯基”指约3到约10个碳原子的直链、分支链、环和/或取代不饱和链部分。

[0056] 如本文中所采用的术语“芳基”指可包括烷基、烯基、烷芳基、胺基、羟基、烷氧基、卤基取代基和/或杂原子(包括但不限于氮、氧和硫)的单环以及多环芳香族化合物。

[0057] 除非另有说明,否则所有百分比均以重量百分比计,所有ppm值均为按重量计百万分率(ppmw)并且所有分子量均为数量平均分子量。

[0058] 必须指出,除非上下文另外明确规定,否则如本文中和所附权利要求书中所用的单数形式“一(a/an)”和“所述”包括多个参考物。此外,术语“一(a)”(或“一(an)”)、“一个或多个”和“至少一个”在本文中可互换使用。术语“包含”、“包括”、“具有”和“由……构成”也可以互换使用。

[0059] 应理解,本文中所公开的每种组分、化合物、取代基或参数应被理解为被公开用以单独地或与本文中所公开的每一种其它组分、化合物、取代基、或参数中的一个或多个组合

使用。

[0060] 还应了解,本文所公开的每种组分、化合物、取代基或参数的每个量/值或量/值范围应解释为,也与针对本文所公开的任何其它组分、化合物、取代基或参数所公开的每个量/值或量/值范围以组合形式公开,且本文所公开的两种或更多种组分、化合物、取代基或参数的量/值或量/值范围的任何组合因此也以彼此组合的形式公开用于此描述的目的。

[0061] 还应了解,本文中公开的每个范围的每个下限可以理解为与针对相同组分、化合物、取代基或参数本文中所公开的每个范围的每个上限组合公开。因此,两个范围的公开应解释为通过将每个范围的每个下限与每个范围的每个上限组合而得到的四个范围的公开。三个范围的公开应解释为通过将每个范围的每个下限与每个范围的每个上限组合而得到的九个范围的公开,等。另外,说明书或实例中所公开的组分、化合物、取代基或参数的特定量/值应解释为公开范围的下限或上限,且因此可以与申请中其它处所公开的相同组分、化合物、取代基或参数的范围的任何其它下限或上限或特定量/值组合,以形成所述组分、化合物、取代基或参数的范围。

[0062] 本说明书的润滑剂,组分的组合或单一组分可适用于润滑各种类型的内燃机中的正时链。内燃机可以为汽油燃料发动机、混合汽油/生物燃料供以燃料的发动机、醇燃料发动机或混合汽油/醇燃料发动机。汽油发动机可以是火花点火发动机。内燃机还可与电源动力或电池源动力组合使用。如此配置的发动机通常称为混合发动机。内燃机可以是2-冲程、4-冲程或旋转式发动机。合适的内燃机包括船用发动机、航空活塞发动机,以及摩托车,汽车、机车和卡车发动机。

[0063] 内燃机可以含有铝合金、铅、锡、铜、铸铁、镁、陶瓷、不锈钢、复合材料和/或其混合物中的一种或多种的组分。组件可以涂布有例如类金刚石碳涂层、润滑涂层、含磷涂层、含钼涂层、石墨涂层、含纳米粒子涂层和/或其混合物。铝合金可包括硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料。在一个实施例中,铝合金是硅酸铝表面。如本文所用,术语“铝合金”希望与“铝复合材料”同义且描述包含铝和另一种组分的组件或表面,所述铝和另一种组分在微观或近似微观层面上互混或反应,不论其详细结构。这将包括具有除铝之外的金属的任何常规合金,以及具有非金属元素或化合物的复合材料或合金样结构,如陶瓷样材料。

[0064] 无论硫、磷或硫酸盐灰分(ASTM D-874)含量如何,本公开的润滑剂组合物可适用于任何发动机润滑剂。润滑油的硫含量可以为约1wt.%或更低,或约0.8wt.%或更低,或约0.5wt.%或更低,或约0.3wt.%或更低。在一个实施例中,硫含量可以在约0.001wt.%到约0.5wt.%,或约0.01wt.%到约0.3wt.%范围内。磷含量可以为约0.2wt.%或更低、或约0.1wt.%或更低、或约0.085wt.%或更低、或约0.08wt.%或更低、或甚至约0.06wt.%或更低、约0.055wt.%或更低、或约0.05wt.%或更低。

[0065] 在一个实施例中,本公开的润滑剂组合物的磷含量可为约100ppm到约1000ppm,或约325ppm到约850ppm。总硫酸盐灰分含量可以为约2wt.%或更低、或约1.5wt.%或更低、或约1.1wt.%或更低、或约1wt.%或更低、或约0.8wt.%或更低、或约0.5wt.%或更低。在一个实施例中,硫酸盐灰分含量可为约0.05wt.%到约0.9wt.%,或约0.1wt.%或约0.2wt.%到约0.45wt.%。在另一个实施例中,硫含量可为约0.4wt.%或更低,磷含量可为约0.08wt.%或更低,且硫酸盐灰分为约1wt.%或更低。在另一个实施例中,硫含量可为约0.3wt.%或更低,磷含量为约0.05wt.%或更低,且硫酸盐灰分可为约0.8wt.%或更低。

[0066] 在一个实施例中,润滑组合物也适合用作发动机油,例如用于润滑发动机的曲轴箱。在其它实施例中,润滑组合物可具有(i)约0.5wt.%或更低的硫含量,(ii)约0.1wt.%或更低的磷含量,和(iii)约1.5wt.%或更低的硫酸盐灰分含量。

[0067] 在一些实施例中,润滑组合物由于一个或多个原因不适用于2冲程或4冲程船用柴油内燃机,所述原因包括但不限于用于为船用发动机提供动力的燃料的高硫含量和适用于海洋的发动机油所需的高TBN(例如在适合海洋的发动机油中高于约40TBN)。

[0068] 在一些实施例中,润滑组合物适用于由低硫燃料(如含有约1%到约5%硫的燃料)驱动的发动机。高速公路车辆燃料含有约15ppm硫(或约0.0015%硫)。

[0069] 此外,本说明书的润滑剂可能适合于满足一个或多个工业规范要求,如ILSAC GF-3、GF-4、GF-5、GF-6、PC-11、CI-4、CJ-4、ACEA A1/B1、A2/B2、A3/B3、A5/B5、C1、C2、C3、C4、E4/E6/E7/E9、Euro 5/6、Jaso DL-1、Low SAPS、Mid SAPS或原始设备制造商规格,如DexosTM 1、DexosTM 2、MB-Approval 229.51/229.31、VW 502.00、503.00/503.01、504.00、505.00、506.00/506.01、507.00、BMW Longlife-04、Porsche C30、Peugeot Citroën Automobiles B71 2290、Ford WSS-M2C153-H、WSS-M2C930-A、WSS-M2C945-A、WSS-M2C913A、WSS-M2C913-B、WSS-M2C913-C、GM 6094-M、Chrysler MS-6395,或本文未提及的任何过去或未来PCM0或HDD规范。在一些实施例中,对于客车电动机油(PCM0)应用来说,成品流体中的磷量为1000ppm或更小,或900ppm或更小,或800ppm或更小。

[0070] 其它硬件可能不适合与所公开的润滑剂一起使用。“功能性流体”是包涵各种流体的术语,所述流体包括但不限于,牵引机液压流体;动力传输流体,包括:自动变速器流体、无级变速器流体和手动变速器流体;液压流体,包括牵引机液压流体;一些齿轮油;动力转向流体;用于风力涡轮机、压缩机的流体;一些工业流体;和与传动系部件相关的流体。应注意,在这些流体中的每一种内,例如在自动变速器流体内,存在多种不同类型的流体,因为不同变速器具有不同的设计,所述不同设计需要功能特征显著不同的流体。这与术语“润滑流体”形成鲜明对比,所述润滑流体不用于产生或传送动力。

[0071] 当功能性流体是自动变速器流体时,自动变速器流体必须具有足以用于离合器板传送动力的摩擦。然而,流体的摩擦系数具有下降的倾向,因为运行期间流体变热导致的温度影响。牵引机液压流体或自动变速器流体在高温下保持其高摩擦系数十分重要,否则制动系统或自动变速器可能发生故障。这并非本发明的润滑油的功能。

[0072] 牵引机流体,和例如超级牵引机通用油(STUO)或通用牵引车变速箱油(UTTO),可以将机油性能与变速箱、差速器、最终驱动行星齿轮、湿式制动器以及液压性能组合。虽然许多用于配制UTTO或STUO流体的添加剂在功能上类似,但若合并不当它们可能具有有害作用。举例来说,一些抗磨和极压添加剂可能对液压泵中的铜组件具有极强的腐蚀性。针对汽油或柴油发动机性能所用的洗涤剂和分散剂可能不利于湿式制动性能。专用于消除湿式制动噪音的摩擦改性剂可能缺乏机油效能必需的热稳定性。这些流体中的每一种,无论功能性的、牵引机的或润滑的,均设计成满足特定以及严格的制造商要求。

[0073] 在一个实施例中,本公开提供一种用于减少发动机中的正时链拉伸的方法,其包含用润滑油组合物润滑所述正时链的步骤,所述润滑油组合物包括:

[0074] 大量基础油;和

[0075] 少量添加剂包,所述添加剂包包括:

- [0076] a) 至少一种高碱性钙洗涤剂,
- [0077] b) 至少一种硼酸化分散剂,
- [0078] c) 金属二烷基二硫代磷酸盐, 和;
- [0079] d) 至少一种油溶性钼化合物。

[0080] 本公开的实施例可以提供以下特征的改进: 正时链拉伸或伸长、污泥和/或烟尘分散性和减阻, 以及空气夹带、醇燃料相容性、抗氧化性、抗磨性能、生物燃料相容性、泡沫减少性能、燃料经济性、沉积物减少、早燃预防、防锈和耐水性。

[0081] 适用于本公开方法的润滑油可以通过向适当的基础油配制物中添加添加剂(如下文详细描述)来配制。添加剂可以呈一种或多种添加剂包(或浓缩物)的形式与基础油组合, 或者可以与基础油单独组合。基于添加的添加剂和其各自比例, 完全配制的润滑油可以表现出改进的性能。用于本发明方法的润滑油组合物的细节在下文阐述。

[0082] 基础油

[0083] 本文中用于润滑油组合物的基础油可以选自如美国石油研究所(American Petroleum Institute, API)基础油互换性指南(Base Oil Interchangeability Guidelines)中指定的第I-V类中的任一种基础油。五种基础油类如下:

[0084] 基础油类

基础油类别	硫(%)		饱和度(%)	粘度指数
第I类	>0.03	和/或	<90	80 到 120
第II类	≤0.03	和	≥90	80 到 120
第III类	≤0.03	和	≥90	≥120
第IV类	所有聚 α -烯烃(PAO)			
第V类	未包括在第I类、第II类、第III类或第IV类中的所有其它			

[0085] [0086] 第I类、第II类、第III类是矿物油加工原料。第IV类基础油含有纯合成分子物种, 其通过烯属不饱和烃类的聚合产生。许多第V类基础油也是纯合成产物, 并且可以包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、烷基化芳香烃、聚磷酸酯、聚乙烯醚和/或聚苯基醚等, 但也可以是天然产生的油, 如植物油。应注意, 虽然第III类基础油衍生自矿物油, 但是这些流体所经历的严格加工使得其物理特性非常类似于一些真正的合成物, 如PAO。因此, 在行业中, 可以称来源于第III类基础油的油为合成流体。

[0087] 用于润滑油组合物中的基础油可以为矿物油、动物油、植物油、合成油, 或其混合物。适合油可以衍生自加氢裂解、氢化、加氢精制、未精炼的、精炼的以及再精炼的油, 和其混合物。

[0088] 未精炼的油是衍生自天然、矿物质或合成来源的那些油, 其不经或很少经进一步提纯处理。精炼油类似于未精炼的油, 不过它们已经经过一个或多个纯化步骤处理, 可能产生一个或多个特性的改善。适合的纯化技术的实例为溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗透等。精炼到食用品质的油可能适用或可能不适用。食用油也可以称为白油。在一些实施例中, 润滑剂组合物不含可食用油或白油。

[0089] 再精炼油也称为再生油或再加工油。这些油类似于精炼油使用相同或类似方法获得。通常这些油通过针对于去除废添加剂和油分解产物的技术进一步加工。

[0090] 矿物油可以包括通过钻探或从植物和动物获得的油或其任何混合物。举例来说，这类油可以包括但不限于：蓖麻油、猪油、橄榄油、花生油、玉米油、大豆油和亚麻籽油，以及矿物润滑油，如液体石油以及链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类的经溶剂处理的或经酸处理的矿物润滑油。这类油必要时可以部分或完全氢化。来源于煤或页岩的油也可以为适用的。

[0091] 适用的合成润滑油可以包括烃油，如聚合、寡聚或互聚合的烯烃（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-癸烯的三聚物或寡聚物，例如聚（1-癸烯），这类材料通常称为 α -烯烃；以及其混合物；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）；聚苯（例如联苯、三联苯、烷基化聚苯）；二苯基烷烃、烷基化二苯基烷烃、烷基化二苯基醚和烷基化二苯基硫醚，以及其衍生物、类似物和同系物或其混合物。聚 α -烯烃通常为氢化材料。

[0092] 其它合成润滑油包括多元醇酯、二酯、含磷酸的液体酯（例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷膦酸的二乙酯），或聚四氢呋喃。合成油可以通过费-托反应（Fischer-Tropsch reactions）产生并且通常可以是加氢异构化费-托烃或蜡。在一个实施例中，油可以通过费-托气-液合成步骤以及其它天然气合成油制备。

[0093] 存在的润滑粘度油的量可以是扣除100wt.%性能添加剂量的总和之后的剩余，所述性能添加剂包括粘度指数改进剂和/或降凝剂和/或其它前处理添加剂。举例来说，可以存在于成品流体中的润滑粘性油含量可以占主导，如大于约50wt.%、大于约60wt.%、大于约70wt.%、大于约80wt.%、大于约85wt.%，或大于约90wt.%。

[0094] 在某些实施例中，基础油的特定选择可以在减少链拉伸或伸长方面提供有利的结果。举例来说，在一些实施例中，可能需要选择SAE粘度等级为0W或5W的基础油。在某些实施例中，通过选择SAE粘度等级为0W-16或5W-30的基础油可以获得优势。

[0095] 洗涤剂

[0096] 本公开的润滑剂组合物含有至少一种高碱性磺酸钙洗涤剂。至少一种高碱性磺酸钙可衍生自合适的脂肪族、环脂肪族、芳香族或杂环磺酸和/或其盐。一般来说，这类酸可以由式 $R(SO_3H)_n$ 和 $(R')_xT(SO_3H)_y$ 表示，其中R为脂肪族或不含炔属不饱和基团且具有至多约60个碳原子的脂肪族取代的环脂肪族基团；n至少为1，一般在1到3范围内；R'为不含炔属不饱和基团（通常为烷基或链烯基）且具有约4到约60个碳原子的脂肪族基团；T为环状核，其可以衍生自芳族烃，如苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、联苯等，或衍生自杂环化合物，如吡啶、吲哚、异吲哚等。通常T为芳香族烃核，如苯或萘；并且x和y具有每分子约1到4的平均值，最通常为约1的平均值。这类酸的实例为石油磺酸、石蜡磺酸、蜡取代的环己基磺酸、十六烷基环戊基磺酸、蜡取代的芳香族磺酸、石油磺酸、四异丁烯磺酸、四亚甲基磺酸等。最优选地，高碱性钙盐由烷基芳基磺酸，例如烷基苯磺酸形成。存在于芳环上的一个或多个烷基通常各自含有约8到约40个碳原子。具有至少约150毫克KOH/克高碱性组合物的合适的高碱性磺酸钙可作为许多供应商的商品获得。一种这类材料为HiTEC® 611添加剂（美国乙基公司（Ethyl Petroleum Additives, Inc.）），其标称TBN为约300mg KOH/g组合物。

[0097] 以润滑油组合物的总重量计，润滑油组合物可含有约1000ppm到约1800ppm，或约1100ppm到约1600ppm，或约1200ppm到约1500ppm的由高碱性含钙洗涤剂提供的钙。此外，在一些实施例中，来自所有来源的润滑油组合物中钙的总量可以为约1000ppm到约1800ppm。

在一些实施例中,高碱性钙洗涤剂占润滑油组合物的约0.9wt.%至约10wt.%,或约1wt.%到约5wt.%,或约1wt.%到约2wt.%。

[0098] 本公开的润滑油组合物可以任选地包括至少一种或多种额外的洗涤剂。一种或多种另外的洗涤剂优选地选自磺酸镁洗涤剂和中性磺酸钙洗涤剂。在一些实施例中,另外的洗涤剂为磺酸镁洗涤剂。

[0099] 洗涤剂组分还可以任选地包括至少一种酸性有机化合物的一种或多种其它高碱性钙盐。这些包括高碱性苯酚钙、高碱性含硫苯酚钙、高碱性杯芳酸钙(overbased calcium calixarates)、高碱性柳芳酸钙(overbased calcium salixarates)、高碱性水杨酸钙、高碱性甲酸钙、高碱性磷酸钙、高碱性单和/或二硫代磷酸钙、高碱性烷基酚钙、高碱性硫偶联烷基酚钙化合物和高碱性亚甲基桥连酚钙。

[0100] 术语“高碱性”涉及金属盐,如磺酸、甲酸和苯酚的金属盐,其中存在的金属的量超过化学计量。这类盐可具有超过100%的转化率(即,其可包含大于100%的将酸转化为其“中式”“中性”盐所需的金属的理论量)。表述“金属比”通常缩写为MR,其用于指代,根据已知化学反应性和化学计量,高碱性盐中金属的总化学当量与中性盐中金属的化学当量的比率。在中式或中性盐中金属比率为一,并且在高碱性盐中MR大于一。MR大于一的盐通常称为高碱性、超碱性或超级碱性盐,并且可以为有机硫酸、甲酸或酚的盐。

[0101] 取决于所用材料、所用反应和所用工艺条件,高碱性盐中金属的实际化学计量过量可以显著变化,例如在约0.1当量到约50或更多当量范围变化。一般而言,可用于润滑油组合物的高碱性钙盐对于每当量高碱性物质含有约1.1到约40或更多当量的钙,更优选约1.5到约30当量,和最优选约2到约25当量的钙。

[0102] 高碱性苯酚钙通常通过使芳环被一个或多个烷基或烯基(通常为1到2)取代的烷基苯酚钙和/或烯基苯酚钙高碱性化来形成,使得成品可溶或至少稳定地分散在油中。芳环上的烷基或烯基取代基通常含有至少约6个碳原子,并可含有多达500个或更多个碳原子。优选的取代基衍生自 α -烯烃,如通过蜡裂化或在烷基铝(如三乙基铝)上的乙烯的链增长形成,或衍生自烯烃低聚物,如烯烃二聚物、三聚物、四聚物和/或五聚物。然而,高聚物(如聚丙烯、聚异丁烯、聚戊烯)和共聚物(如乙烯与丙烯的共聚物)等也适用于形成产生苯酚钙的取代酚的源材料。在大多数情况下,苯酚盐具有烷基或烯基取代基,其具有在约6到约50个范围内的碳原子。酚环还可以另外含有短链取代基,例如甲基、乙基、异丙基、丁基等取代基。同样,苯酚盐可以为多羟基芳族化合物(如儿茶酚、间苯二酚或氢醌)的衍生物。

[0103] 高碱性硫化苯酚钙可以通过使取代酚与一氯化硫、二氯化硫或元素硫反应由上述取代酚形成。酚:硫化合物的摩尔比通常在约1:0.5到约1:1.5或更高范围内。一般使用在约60到约200°C范围内的反应温度。一般来说,硫化苯酚盐中的酚:硫基团摩尔比在约2:1到约1:2范围内。

[0104] 可用于润滑油组合物的合适的高碱性羧酸包括高碱性脂族羧酸、高碱性环脂肪族羧酸、高碱性芳香族羧酸和高碱性杂环羧酸。这些酸可以为单羧酸或多羧酸,且主要要求为酸具有足够的链长从而可溶于或至少可稳定地分散在润滑油中。因此,酸通常含有约8到约50个,优选地约12到约30个碳原子,但是某些酸(如烷基或烯基取代的丁二酸)可具有每分子平均至多500个或更多个碳原子。所述酸通常不含炔属不饱和基团。实例包括亚麻酸、癸酸、亚油酸、油酸、硬脂酸、月桂酸、蓖麻油酸、十一酸、棕榈油酸、2-乙基己酸、肉豆蔻酸、异

硬脂酸、山嵛酸、壬酸、丙烯四聚体取代的丁二酸、异丁烯三聚体取代的丁二酸、辛基环戊烷羧酸、硬脂酰基-八氢茚羧酸、妥尔油酸、松香酸、衍生自GPC数量平均分子量在200到1500范围内的聚丁烯的聚丁烯基丁二酸、由蜡氧化形成的酸和类似酸。

[0105] 本公开的添加剂包和润滑剂组合物还可以包括除钙洗涤剂之外的一种或多种另外的高碱性洗涤剂。合适的另外的高碱性洗涤剂包括高碱性苯酚镁、高碱性含硫苯酚镁、高碱性磺酸镁、高碱性杯芳酸镁、高碱性柳芳酸镁、高碱性水杨酸镁、高碱性甲酸镁、高碱性磷酸镁、高碱性单硫代磷酸镁和/或二硫代磷酸镁、高碱性烷基酚镁、高碱性硫偶联烷基酚镁化合物或高碱性亚甲基桥连酚镁。优选的高碱性镁盐为高碱性烷基苯磺酸镁洗涤剂组合物，其总碱值在至少约300毫克KOH/克所述组合物范围内，并且最优选总碱值在约350到约500毫克KOH/克所述组合物范围内。因为这类组合物在惰性稀释剂(通常为矿物油稀释剂)中形成，所以总碱值反映整个组合物的碱度，所述组合物包括稀释剂和洗涤剂组合物中可能含有的任何其它物质(例如促进剂等)。

[0106] 高碱性洗涤剂可具有1.1:1、或2:1、或4:1、或5:1、或7:1、或10:1的金属与底物比率。

[0107] 本公开的润滑剂组合物还可以任选地包含一种或多种中性或低碱性洗涤剂或其混合物。低碱性洗涤剂为TBN大于0直到小于150mg KOH/g组合物的洗涤剂。

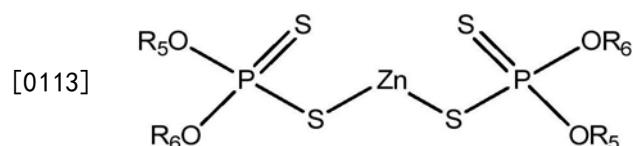
[0108] 合适的低碱性烷基苯磺酸钙洗涤剂组合物，最优选地低碱性丙烯衍生的烷基芳基磺酸钙通过以下进行：制备烷基苯磺酸的碱金属或碱土金属盐并且视需要使盐在少量过量碱金属或碱土金属碱(如氧化物、氢氧化物或醇化物)存在下经受酸性物质(如二氧化碳)的作用使得发生少量过碱化。这种受控的过碱化可以使用相同物质按与上述过碱化基本相同的方式进行，不同之处当然在于金属碱的量使得获得所得组合物的所需总碱值。前述类型的合适的低碱性材料可作为商品获得。HiTEC®614添加剂(美国乙基公司)是市售的烷基苯磺酸钙的良好实例。低碱硫化烷基苯酚钙也是本公开的组合物中的合适组分。

[0109] 可存在于润滑油组合物中的洗涤剂的总量可为约0wt. %到约10wt. %，或约0.1wt. %到约8wt. %，或约1wt. %到约4wt. %.wt. %，或大于约4wt. %到约8wt. %。

[0110] 抗磨剂

[0111] 本公开的润滑油组合物含有一种或多种金属二烷基二硫代磷酸盐抗磨剂。二烷基二硫代磷酸盐中的金属可以为碱金属、碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。特别有用的金属二烷基二硫代磷酸盐可以为二烷基二硫代磷酸锌。

[0112] 二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐，可以用下式表示：



[0114] 其中R₅和R₆可以为相同或不同的含有1到18个碳原子，或2到12个碳原子，或2到8个碳原子的烷基和/或环烷基。因此，烷基和/或环烷基可以为例如乙基、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、十二基、十八基、2-乙基己基、环己基、甲基环戊基、丙烯基或丁烯基。

[0115] 金属二烷基二硫代磷酸盐可以根据已知技术通过首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA)(通常通过一种或多种醇的反应)且然后用金属化合物中和形成的DDPA来制备。为了

制备金属盐,可以使用任何碱性或中性金属化合物,但最常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。组分(i)的二烷基二硫代磷酸锌可以通过某种方法,如美国专利第7,368,596号中一般描述的方法制备。

[0116] 在一些实施例中,至少一种金属二烷基二硫代磷酸盐可以呈足以提供约100到约1000ppm磷,或约200到约1000ppm磷,或约300到约900ppm磷,或约400到约800ppm磷,或约550到约700ppm磷的量存在于润滑油中。

[0117] 在一些实施例中,金属二烷基二硫代磷酸盐可以为二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。在一些实施例中,添加剂包可包含两种或更多种金属二烷基二硫代磷酸盐,并且一种、两种或全部为ZDDP。二烷基二硫代磷酸锌可以将约700ppm到约900ppm的锌递送到润滑油组合物。

[0118] 本公开的润滑油组合物还可以任选地含有一种或多种另外的抗磨剂。合适的额外的抗磨剂的实例包括但不限于金属硫代磷酸盐;磷酸酯或其盐;磷酸酯;亚磷酸酯;含磷酸酯、醚或酰胺;硫化烯烃;含有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;以及其混合物。含磷抗磨剂更全面地描述于欧洲专利612 839中。金属可以为碱金属、碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。

[0119] 合适的抗磨剂的其它实例包括:钛化合物、酒石酸酯、酒石酰亚胺、磷化合物的油溶性胺盐、硫化烯烃、亚磷酸酯(如亚磷酸二丁酯)、膦酸酯、含硫代氨基甲酸酯的化合物(如硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯酰胺、硫代氨基甲酸醚、亚烷基偶联硫代氨基甲酸酯以及双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物)。酒石酸酯或酒石酰亚胺可含有烷基酯基团,其中烷基上的碳原子总数可为至少8。在一个实施例中,抗磨剂可包括柠檬酸盐。

[0120] 抗磨剂可以的存在范围包括润滑组合物的约0.2wt.%到约15wt.%,或约0.01wt.%到约10wt.%,或约0.05wt.%到约5wt.%,或约0.1wt.%到约3wt.%。

[0121] 分散剂

[0122] 本公开的润滑油组合物包括至少一种硼酸化分散剂。优选地,润滑油组合物中至少一种硼酸化分散剂的量足以在润滑油中递送总ppm的硼,以提供为约5.7到约8.5或约5.7到约6.5的洗涤剂中的ppm金属与润滑油组合物中硼的总ppm的重量比。

[0123] 硼酸化分散剂可以为无灰分散剂。典型的无灰分散剂包括N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代长链烯基丁二酰亚胺的实例包括聚异丁烯丁二酰亚胺,其中聚异丁烯取代基的数量平均分子量在约350到约50,000或到约5,000或到约3,000范围内。琥珀酰亚胺分散剂和其制备公开于例如美国专利第7,897,696号或美国专利第4,234,435号中。聚烯烃可以由含有约2到约16、或约2到约8、或约2到约6个碳原子的可聚合单体制备。丁二酰亚胺分散剂通常为由多元胺(通常为聚(乙烯胺))形成的酰亚胺。

[0124] 在一实施例中,润滑油组合物包含至少一种衍生自数量平均分子量在约350到约50,000、或到约5000、或到约3000范围内的聚异丁烯的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂。硼酸化聚异丁烯丁二酰亚胺可以单独使用或与其它分散剂组合使用。

[0125] 在一些实施例中,聚异丁烯当包括在内时,可以具有大于50mol%、大于60mol%、大于70mol%、大于80mol%或大于90mol%的末端双键含量。这种PIB也称为高反应性PIB("HR-PIB")。数量平均分子量在约800到约5000范围内的HR-PIB适用于本公开的实施例中。

常规PIB通常具有小于50mol%、小于40mol%、小于30mol%、小于20mol%或小于10mol%的末端双键含量。

[0126] 数量平均分子量在约900到约3000范围内的HR-PIB可以是合适的。这类HR-PIB是可商购的或可以通过在非氯化催化剂(如三氟化硼)存在下聚合异丁烯来合成,如在Boerzel等人的美国专利第4,152,499号以及Gateau等人的美国专利第5,739,355号中所描述。当用于前述热烯反应时,由于反应性增强,因此HR-PIB可以提高反应转化率且降低沉积物形成量。合适的方法描述于美国专利第7,897,696号中。

[0127] 硼酸化分散剂可以衍生自聚异丁烯丁二酸酐(“PIBSA”)。PIBSA平均每个聚合物可具有约1.0个与约2.0个之间的丁二酸部分。

[0128] 在一个实施例中,润滑油组合物包括至少一种硼酸化分散剂,其中分散剂为烯烃共聚物的反应产物或烯烃共聚物与丁二酸酐和至少一种多胺的反应产物。PIBSA:多胺的比率可以为1:1到10:1,优选地1:1到5:1,或4:3到3:1或4:3到2:1。特别有用的分散剂含有:如使用聚苯乙烯作为校准参考通过GPC测定的数量平均分子量(M_n)在约500到5000范围内的PIBSA的聚异丁烯基,和(B)多胺,其具有通式 $H_2N(CH_2)_m-[NH(CH_2)_m]_n-NH_2$,其中m在2到4范围内且n在1到2范围内。

[0129] 除硼酸化外,可以用芳香族羧酸、芳香族多羧酸或芳香族酸酐对分散剂进行后处理,其中所有羧酸或酸酐基团直接连接到芳环上。这类含羧基的芳香族化合物可选自1,8-萘二甲酸或酸酐和1,2-萘二甲酸或酸酐、2,3-萘二甲酸或酸酐、萘-1,4-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、邻苯二甲酸酐、苯均四酸酸酐、1,2,4-苯三羧酸酐、联苯酸或酸酐、2,3-吡啶二羧酸或酸酐、3,4-吡啶二羧酸或酸酐、1,4,5,8-萘四甲酸或酸酐、花-3,4,9,10-四羧酸酐、花二羧酸或酸酐等。每摩尔多胺的这种反应的后处理组分的摩尔数可以在约0.1:1到约2:1范围内。在反应混合物中这种后处理组分与多胺的典型摩尔比可以在约0.2:1到约2:1范围内。这种后处理组分与可以使用的多胺的另一摩尔比可以在0.25:1到约1.5:1范围内。这种后处理组分可以在约140°C到约180°C的温度下与其它组分反应。

[0130] 或者,或除了先前段落中所描述的后处理之外,硼酸化分散剂可以用非芳香族二羧酸或酸酐进行后处理。非芳香族二羧酸或酸酐的数目平均分子量可以小于500。合适的羧酸或其酸酐可以包括但不限于乙酸或酸酐、草酸和酸酐、丙二酸和酸酐、丁二酸和酸酐、烯基丁二酸和酸酐、戊二酸和酸酐、己二酸和酸酐、庚二酸和酸酐、辛二酸和酐、壬二酸和酸酐、癸二酸和酸酐、马来酸和酸酐、富马酸和酸酐、酒石酸和酐、乙醇酸和酸酐、1,2,3,6-四氢萘酸和酸酐等。

[0131] 非芳香族羧酸或酸酐与多胺以在每摩尔多胺约0.1到约2.5摩尔范围内的摩尔比反应。通常,所用的非芳香族羧酸或酸酐的量将相对于多胺中仲氨基的数量。因此,组分B中每个仲氨基约0.2到约2.0摩尔的非芳香族羧酸或酸酐可与其它组分反应,以提供根据本公开的实施例的分散剂。非芳香族羧酸或酸酐与可以使用的多胺的另一摩尔比可以为每摩尔多胺0.25:1到约1.5:1摩尔。非芳香族羧酸或酸酐可以在约140°C到约180°C的温度下与其它组分反应。

[0132] 后处理步骤可以在烯烃共聚物与丁二酸酐和至少一种多胺反应完成后进行。在某些实施例中,硼酸化分散剂用马来酸酐和/或萘二甲酸酐进行后处理,并且在这些实施例中,润滑油组合物可具有至少80ppm或至少100ppm或至少150ppm的钼含量。

[0133] 烯基或烷基丁二酸酐的活性%可以使用色谱技术测定。这种方法描述于美国专利第5,334,321号的第5和6栏中。聚烯烃的百分比转化率是使用美国专利第5,334,321号的第5列和第6列中的方程式由%活性计算的。

[0134] 在一个实施例中,硼酸化分散剂可以衍生自聚 α -烯烃(PAO)丁二酸酐。

[0135] 在一个实施例中,硼酸化分散剂可以衍生自烯烃马来酸酐共聚物。举例来说,硼酸化分散剂可以描述为聚-PIBSA。

[0136] 在一个实施例中,硼酸化分散剂可以衍生自接枝到乙烯-丙烯共聚物的酸酐。

[0137] 用作硼酸化分散剂的一类合适的分散剂可以为硼酸化曼尼希碱。曼尼希碱是由被较高分子量烷基取代酚、聚亚烷基多胺与醛(如甲醛)的缩合而形成的物质。曼尼希碱更详细地描述于美国专利第3,634,515号中。

[0138] 合适类别的硼酸化分散剂还可以包括高分子量酯或半酯酰胺。

[0139] 合适分散剂也可以由常规方法通过与各种试剂中的任何一个反应进行后处理。这其中包含硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代丁二酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物、碳酸酯、环碳酸酯、受阻酚酯以及磷化合物。美国专利第7,645,726号;第7,214,649号;和第8,048,831号描述合适的后处理化合物和方法。

[0140] 除了用于硼酸化硼酸化分散剂的后处理之外,硼酸化分散剂还可以用设计成改善或赋予不同特性的各种后处理进行后处理或进一步后处理。这类后处理包括在美国专利第5,241,003号的第27-29栏中概述的那些。这类处理包括用以下

[0141] 各者处理:无机亚磷酸或无水物质(例如美国专利第3,403,102号和第4,648,980号);

[0142] 有机磷化合物(例如美国专利第3,502,677号);

[0143] 五硫化磷;

[0144] 如上文已提及的硼化合物(例如美国专利第3,178,663号和第4,652,387号);

[0145] 羧酸、多元羧酸、酸酐和/或酸性卤化物(例如美国专利第3,708,522号和第4,948,386号);

[0146] 环氧化物聚环氧化物或硫代环氧化物(例如美国专利第3,859,318号和第5,026,495号);

[0147] 醛或酮(例如美国专利第3,458,530号);

[0148] 二硫化碳(例如美国专利第3,256,185号);

[0149] 缩水甘油(例如美国专利第4,617,137号);

[0150] 脲、硫脲或胍(例如美国专利第3,312,619号;第3,865,813号;和英国专利GB 1,065,595);

[0151] 有机磺酸(例如美国专利第3,189,544号和英国专利GB 2,140,811);

[0152] 烯基氯化物(例如美国专利第3,278,550号和第3,366,569号);

[0153] 双烯酮(例如美国专利第3,546,243号);

[0154] 二异氰酸酯(例如美国专利第3,573,205号);

[0155] 烷烃磺内酯(例如美国专利第3,749,695号);

[0156] 1,3-二羰基化合物(例如美国专利第4,579,675号);

[0157] 烷氧基化醇或酚的硫酸盐(例如美国专利第3,954,639号);

- [0158] 环内酯(例如美国专利第4,617,138号;第4,645,515号;第4,668,246号;第4,963,275号;和第4,971,711号);
- [0159] 环状碳酸酯或硫代碳酸酯线性单碳酸酯或聚碳酸酯,或氯甲酸酯(例如美国专利第4,612,132号;第4,647,390号;第4,648,886号;第4,670,170号);
- [0160] 含氮羧酸(例如美国专利第4,971,598号和英国专利GB 2,140,811);
- [0161] 羟基保护的氯代二羰基氧基化合物(例如美国专利第4,614,522号);
- [0162] 内酰胺、硫代内酰胺、硫代内酯或二噻内酯(例如美国专利第4,614,603号和第4,666,460号);
- [0163] 环状碳酸酯或硫代碳酸酯、线性单碳酸酯或聚碳酸酯,或氯甲酸酯(例如美国专利第4,612,132号;第4,647,390号;第4,646,860号;和第4,670,170号);
- [0164] 含氮羧酸(例如美国专利第4,971,598号和英国专利GB 2,440,811);
- [0165] 羟基保护的氯代二羰基氧基化合物(例如美国专利第4,614,522号);
- [0166] 内酰胺、硫代内酰胺、硫代内酯或二硫代内酯(例如美国专利第4,614,603号和第4,666,460号);
- [0167] 环状氨基甲酸酯、环状硫代氨基甲酸酯或环状二硫代氨基甲酸酯(例如美国专利第4,663,062号和第4,666,459号);
- [0168] 羟基脂肪族羧酸(例如美国专利第4,482,464号;第4,521,318号;第4,713,189号);
- [0169] 氧化剂(例如美国专利第4,379,064号);
- [0170] 五硫化磷和聚亚烷基多胺的组合(例如美国专利第3,185,647号);
- [0171] 羧酸或醛或酮与硫或氯化硫的组合(例如美国专利第3,390,086号;第3,470,098号);
- [0172] 肼和二硫化碳的组合(例如美国专利第3,519,564号);
- [0173] 醛和酚的组合(例如美国专利第3,649,229号;第5,030,249号;第5,039,307号);
- [0174] 醛和二硫代磷酸的0-二酯的组合(例如美国专利第3,865,740号);
- [0175] 羟基脂肪族羧酸和硼酸的组合(例如美国专利第4,554,086号);
- [0176] 羟基脂肪族羧酸,随后甲醛和苯酚的组合(例如美国专利第4,636,322号);
- [0177] 羟基脂肪族羧酸和随后脂肪族二羧酸的组合(例如美国专利第4,663,064号);
- [0178] 甲醛和苯酚以及随后乙醇酸的组合(例如美国专利第4,699,724号);
- [0179] 羟基脂肪族羧酸或草酸与随后二异氰酸酯的组合(例如美国专利第4,713,191号);
- [0180] 无机酸或磷酸酐或其部分或全部硫类似物与硼化合物的组合(例如美国专利第4,857,214号);
- [0181] 有机二酸,随后不饱和脂肪酸和随后亚硝基芳香胺的组合,任选地随后为硼化合物和随后乙醇酸化剂(例如美国专利第4,973,412号);
- [0182] 醛和三唑的组合(例如美国专利第4,963,278号);
- [0183] 醛和三唑,然后硼化合物的组合(例如美国专利第4,981,492号);
- [0184] 环状内酯和硼化合物的组合(例如美国专利第4,963,275号和
- [0185] 合适的硼酸化分散剂的TBN在无油基础上可以为约10到约65mg KOH/g组合物,如

果基于含有约50%稀释油的分散剂样品测量,其相当于约5到约30mg KOH/g组合物TBN。

[0186] 以润滑油组合物的最终重量计,硼酸化分散剂可以呈足以提供至多约20wt.%的量使用。以润滑油组合物的最终重量计,可以使用的硼酸化分散剂的其它量可以为约0.1wt.%到约15wt.%、或约0.1wt.%到约10wt.%、或约3wt.%到约10wt.%、或约1wt.%到约6wt.%、或约7wt.%到约12wt.%。在一些实施例中,润滑油组合物使用混合分散剂体系。可使用按任何期望比率的单一类分散剂或两类或更多类分散剂的混合物。

[0187] 润滑剂组合物可以任选地进一步包含一种或多种另外的分散剂或其混合物。另外的分散剂可选自上述任何一种或多种硼酸化分散剂的非硼酸化形式。在一些实施例中,以润滑油组合物的总重量计,总分散剂可以占至多约20wt.%。以润滑油组合物的总重量计,可以使用的总分散剂的其它量可以为约0.1wt.%到约15wt.%、或约0.1wt.%到约10wt.%、或约3wt.%到约10wt.%、或约1wt.%到约6wt.%、或约7wt.%到约12wt.%。

[0188] 润滑油组合物中分散剂的氮与润滑油组合物中的总硼的重量比为约2.6到约3.0。

[0189] 含钼组分

[0190] 本公开的润滑油组合物含有一种或多种含钼化合物。油溶性含钼化合物可以具有抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂或其混合物的功能性能。油溶性含钼化合物可以包括二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代亚膦酸钼、钼化合物的胺盐、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼、羧酸钼、烷醇钼、三核有机钼化合物,和/或其混合物。硫化钼包括二硫化钼。二硫化钼可以呈稳定分散体的形式。在一个实施例中,油溶性含钼化合物可以选自由以下组成的组:二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐,和其混合物。在一个实施例中,油溶性钼化合物可以为二硫代氨基甲酸钼。

[0191] 可以使用的钼化合物的合适实例包括以如下商标出售的商业材料:得自R.T.Vanderbilt有限公司的Molyvan 822TM、MolyvanTMA、Molyvan 2000TM和Molyvan 855TM,以及得自Adeka Corporation的Sakura-LubeTMS-165、S-200、S-300、S-310G、S-525、S-600、S-700和S-710,以及其混合物。合适的钼组分描述于US 5,650,381;US RE 37,363E1;US RE 38,929E1;和US RE 40,595E1中。

[0192] 另外,钼化合物可以为酸性钼化合物。包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾以及其它钼酸碱金属盐以及其它钼盐,例如钼酸氢钠、MoOC₁₄、MoO₂Br₂、Mo₂O₃Cl₆、三氧化钼或类似酸性钼化合物。或者,可以通过碱性氮化合物的钼/硫络合物为组合物提供钼,如例如美国专利第4,263,152号;第4,285,822号;第4,283,295号;第4,272,387号;第4,265,773号;第4,261,843号;第4,259,195和第4,259,194号;和第WO 94/06897号中所描述。

[0193] 另一类合适的有机钼化合物是三核钼化合物,例如具有式Mo₃S_kL_nQ_z的三核钼化合物和其混合物,其中S代表硫,L代表独立选择的具有有机基团的配体,所述有机基团具有足以赋予化合物在油中的可溶性或可分散性的碳原子数,n为1到4,k在4到7范围内变化,Q选自中性供电子化合物的组,如水、胺、醇、膦和醚,并且z在0到5范围内而且包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中可以存在至少21个总碳原子,如至少25、至少30、或至少35个碳原子。其它合适的钼化合物描述于美国专利第6,723,685号中。

[0194] 油溶性钼化合物的存在量可足以润滑油组合物提供约80ppm到约2000ppm、约150ppm到约800ppm、约100ppm到约600ppm、约150ppm到约550ppm的钼。在另一个实施例中,钼化合物的存在量可足以润滑油组合物提供约100ppm到约1000ppm,或约150ppm到约

600ppm的钼。

[0195] 在本公开的某些实施例中,当基础油的粘度等级为0W-16,硼含量为至少200ppm且硫含量不大于2550时,润滑油组合物可含有至少600ppm的钼。在本发明的一些实施例中,润滑油组合物含有大于80ppm的钼,并且润滑油组合物中硼与氮的重量比小于1.0。

[0196] 润滑油组合物

[0197] 在一个实施例中,本发明的方法中所用的润滑油组合物具有其中,润滑油组合物具有使用ASTM-2896的方法测定的为至少7.5mg KOH/g润滑油组合物的TBN值,以润滑油组合物的总重量计至少80ppm的钼,润滑油组合物中的总钙与润滑油组合物中的总钼的重量比小于8.4;润滑油组合物中的分散剂中的的氮与润滑油组合物中的总硼的重量比为2.6到3.0。

[0198] 在本发明的一些实施例中,润滑油组合物的润滑油组合物中总硫与润滑油组合物中总钼的重量比为约1:1到约17:1或约4:1到约17:1。

[0199] 在一些实施例中,润滑油组合物的硼含量可不大于310ppm。

[0200] 在本公开的某些实施例中,润滑油组合物的TBN值为至少7.5mg KOH/g润滑油组合物。

[0201] 在本公开的某些实施例中,润滑油组合物的基础油组分的SAE粘度等级可为5W,并且润滑油组合物的润滑油组合物中硼的总ppm与润滑油组合物的总洗涤剂的TBN的比率为约45到约63,或约50到约63或约56到约63。

[0202] 在一些实施例中,润滑油组合物的基础油组分的粘度炉排可为5W-30,并且润滑油组合物的钼含量大于150ppm。

[0203] 润滑油组合物的润滑油组合物中总硼与润滑油组合物中总氮的重量比可小于1.0。

[0204] 在本发明的某些替代实施例中,分散剂可含有烯烃共聚物与至少一种多胺的反应产物或烯烃共聚物与丁二酸酐和至少一种多胺的反应产物,其中反应产物经芳香族羧酸、芳香族聚羧酸或芳香族酸酐后处理,其中所有羧酸或酸酐基团直接连接到芳环,并用数量平均分子量小于500的非芳香族二羧酸或酸酐后处理。

[0205] 在本发明的某些实施例中,基础油的粘度等级为0W-16,并且润滑油组合物具有至少200ppm的总硼含量,至少600ppm的总钼含量和不大于约2550ppm的总硫含量。

[0206] 润滑油组合物的Noack挥发度可小于20质量%或小于15质量%或小于13质量%。

[0207] 可选的添加剂

[0208] 抗氧化剂

[0209] 本文的润滑油组合物还可以任选地含有一种或多种抗氧化剂。抗氧化剂化合物是已知的并且包括例如苯酚盐、苯酚硫化物、硫化烯烃、硫磷化萜、硫化酯、芳香族胺、烷基化二苯胺(例如壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、苯基- α -萘胺、烷基化苯基- α -萘胺、位阻非芳香胺、酚、受阻酚、油溶性钼化合物、大分子抗氧化剂,或其混合物。抗氧化剂化合物可以单独使用或组合使用。

[0210] 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。酚基可以进一步被烃基和/或连接到第二芳香族基团的桥接基团取代。合适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4-十二基-2,6-二-叔丁基苯酚。在一个实施例中,受阻酚抗氧化剂可以为酯并且可以包括例如可从巴斯夫(BASF)获得的IrganoxTM L-135或衍生自2,6-二-叔丁基苯酚和丙烯酸烷基酯的加成产物,其中烷基可以含有约1到约18、或约2到约12、或约2到约8、或约2到约6、或约4个碳原子。另一种可市购的受阻酚抗氧化剂可以为酯并且可以包括可获自雅保公司(Albemarle Corporation)的ETHANOXTM 4716。

[0211] 有用的抗氧化剂可包括二芳基胺和高分子量苯酚。在一实施例中,润滑油组合物可以含有二芳基胺与高分子量苯酚的混合物,使得各种抗氧化剂可以足以提供以润滑油组合物的最终重量计至多约5重量%的量存在。在一实施例中,抗氧化剂可以为,以润滑油组合物的最终重量计约0.3到约1.5wt.%二芳基胺与约0.4到约2.5wt.%高分子量苯酚的混合物。

[0212] 可以经硫化形成硫化烯烃的合适烯烃的实例包括:丙烯、丁烯、异丁烯、聚异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、十三烯、十四烯、十五烯、十六烯、十七烯、十八烯、十九烯、二十烯或其混合物。在一个实施例中,十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十碳烯或其混合物以及其二聚物、三聚物和四聚合物是尤其适用的烯烃。或者,烯烃可以是二烯(如1,3-丁二烯)与不饱和酯(如丁基丙烯酸酯)的狄尔斯-阿尔德加合物(Diels-Alder adduct)。

[0213] 另一类硫化烯烃包括硫化脂肪酸和其酯。脂肪酸通常从植物油或动物油中获得,并且通常含有约4到约22个碳原子。合适的脂肪酸和其酯的实例包括甘油三酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或其混合物。通常,脂肪酸获自猪油、松油、花生油、大豆油、棉籽油、葵花籽油或其混合物。脂肪酸和/或酯可以与烯烃(如 α -烯烃)混合。

[0214] 一种或多种抗氧化剂可以在润滑组合物的约0wt.%到约20wt.%、或约0.1wt.%到约10wt.%、或约1wt.%到约5wt.%的范围内存在。

[0215] 极压剂

[0216] 本文的润滑油组合物还可以任选地含有一种或多种极压剂。可溶于油中的极压(Extreme Pressure;EP)剂包括含硫和含氯硫EP剂、氯化烃EP剂和磷EP剂。这类EP剂的实例包括:氯化蜡;有机硫化物和多硫化物,如二苯基二硫化物、双(氯苯甲基)二硫化物、二丁基四硫化物、油酸的硫化甲酯、硫化烷基苯酚、硫化二戊烯、硫化萜类和硫化狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加合物;磷硫化烃,如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物;磷酯,如亚磷酸二烃基酯和亚磷酸三烃基酯,例如亚磷酸二丁基酯、亚磷酸二庚基酯、亚磷酸二环己基酯、亚磷酸戊基苯基酯;亚磷酸二戊基苯基酯、亚磷酸十三基酯、亚磷酸二硬脂基酯和被聚丙烯取代的亚磷酸苯酯;金属硫代氨基甲酸盐,如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡;烷基和二烷基磷酸的胺盐,包括例如二烷基二硫代氨基甲酸与环氧丙烷的反应产物的胺盐;以及其混合物。

[0217] 摩擦改性剂

[0218] 本文的润滑油组合物还可以任选地含有一种或多种摩擦改性剂。合适的摩擦改性剂可以包含含金属和无金属摩擦改性剂,并且可包括但不限于:咪唑啉、酰胺、胺、丁二酰亚胺、烷氧基化胺、烷氧基化醚胺、胺氧化物、酰氨基胺、腈、甜菜碱、季铵、亚胺、胺盐、氨基胍、烷醇酰胺、膦酸酯、含金属化合物、甘油酯、硫化脂肪化合物和烯烃、葵花油其它天然产生植

物或动物油、二羧酸酯、多元醇的酯或偏酯以及一种或多种脂肪族或芳香族羧酸等。

[0219] 合适的摩擦改性剂可以含有选自直链、分支链或芳香族烃基或其混合物的烃基并且可以为饱和的或不饱和的。烃基可以由碳和氢或杂原子(如硫或氧)构成。烃基可以在约12到约25个碳原子范围内。在一些实施例中,摩擦改性剂可以为长链脂肪酸酯。在另一实施例中,长链脂肪酸酯可以为单酯或二酯或(三)甘油酯。摩擦改性剂可以为长链脂肪酰胺、长链脂肪酯、长链脂肪环氧化物衍生物或长链咪唑啉。

[0220] 其它合适的摩擦改性剂可以包括有机、无灰(无金属)、无氮有机摩擦改性剂。这类摩擦改性剂可以包括通过使羧酸以及酸酐与烷醇反应形成的酯,并且通常包括共价键结到亲油性烃链的极性端基(例如羧基或羟基)。有机无灰无氮摩擦改性剂的实例通常已知为单油酸甘油酯(GMO),其可以含有油酸的单酯、二酯和三酯。其它合适的摩擦改性剂描述于美国专利第6,723,685号中。

[0221] 胺类摩擦改性剂可以包括胺或多元胺。这类化合物可具有线性饱和或不饱和的烃基或其混合物,并且可以含有约12到约25个碳原子。合适的摩擦改性剂的其它实例包括烷氨基化胺和烷氨基化酰胺。这类化合物可以具有饱和或不饱和线性烃基或其混合物。其可含有约12到约25个碳原子。实例包括乙氨基化胺和乙氨基化酰胺。

[0222] 胺和酰胺可以如此使用或以与硼化合物(如氧化硼、卤化硼、偏硼酸酯、硼酸或硼酸单、二或三烷基酯)的加合物或反应产物的形式。其它合适的摩擦改性剂描述于美国专利第6,300,291号。

[0223] 摩擦改性剂可以任选地在例如约0wt.%到约10wt.%、或约0.01wt.%到约8wt.%、或约0.1wt.%到约4wt.%的范围内存在。

[0224] 含硼化合物

[0225] 本文的润滑油组合物可以任选地含有一种或多种除上述硼酸化分散剂之外的含硼化合物。

[0226] 含硼化合物的实例包括硼酸酯、硼酸化脂肪胺、硼酸化环氧化物和硼酸化洗涤剂。

[0227] 如果存在的话,另外的含硼化合物可以呈足以提供润滑组合物的至多约8wt.%、约0.01wt.%到约7wt.%、约0.05wt.%到约5wt.%、或约0.1wt.%到约3wt.%的量使用。

[0228] 含钛化合物

[0229] 可用于本发明的润滑油组合物中的另一类任选的添加剂为油溶性钛化合物。油溶性钛化合物可以充当抗磨剂、摩擦改性剂、抗氧化剂、沉积控制添加剂,或这些功能中的超过一个。在一实施例中,油溶性钛化合物可以为烷醇钛(IV)。烷醇钛可以由一元醇、多元醇或其混合物形成。一元醇盐可具有2到16、或3到10个碳原子。在一实施例中,烷醇钛可以为异丙醇钛(IV)。在一实施例中,烷醇钛可以为2-乙基己醇钛(IV)。在一实施例中,钛化合物可以为1,2-二醇或多元醇的醇盐。在一实施例中,1,2-二醇包含脂肪酸甘油单酯,如油酸。在一实施例中,油溶性钛化合物可以为羧酸钛。在一实施例中,羧酸钛(IV)可以为新癸酸钛。

[0230] 在一实施例中,油溶性钛化合物可在润滑组合物中以能够提供按重量计零到约1500ppm钛、或按重量计约10ppm到500ppm钛、或约25ppm到约150ppm钛的量存在。

[0231] 粘度指数改进剂

[0232] 本文的润滑油组合物还可以任选地含有一种或多种粘度指数改进剂。合适的粘度

指数改进剂可以包括聚烯烃、烯烃共聚物、乙烯/丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、苯乙烯/马来酸酯共聚物、氢化苯乙烯/丁二烯共聚物、氢化异戊二烯聚合物、 α -烯烃马来酸酐共聚物、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,或其混合物。粘度指数改进剂可包括星形聚合物,并且合适的实例描述于美国公开第20120101017A1号中。

[0233] 本文中的润滑油组合物除了粘度指数改进剂之外或代替粘度指数改进剂也可以任选地含有一种或多种分散剂粘度指数改进剂。合适的粘度指数改进剂可以包括官能化聚烯烃,例如已用酰化剂(如马来酸酐)与胺的反应产物官能化的乙烯-丙烯共聚物;经胺官能化的聚甲基丙烯酸酯,或与胺反应的酯化马来酸酐-苯乙烯共聚物。

[0234] 粘度指数改进剂和/或分散剂粘度指数改进剂的总量可以为润滑组合物的约0wt.%到约20wt.%、约0.1wt.%到约15wt.%、约0.1wt.%到约12wt.%、或约0.5wt.%到约10wt.%。

[0235] 其它任选的添加剂

[0236] 可以选择其它添加剂来执行润滑流体必需的一种或多种功能。另外,所提及的添加剂中的一种或多种可以是多功能的并且提供除了本文中指定功能之外的或不同于本文中指定功能的功能。

[0237] 根据本公开的润滑组合物可任选地包含其它性能添加剂。所述其它性能添加剂可以是除本公开的指定添加剂之外的添加剂且/或可以包含以下中的一种或多种:金属钝化剂、粘度指数改进剂、洗涤剂、无灰TBN促进剂、摩擦改性剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、分散剂、分散剂粘度指数改进剂、极压剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、解乳化剂、乳化剂、降凝剂、密封溶胀剂以及其混合物。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。

[0238] 合适的金属钝化剂可以包括苯并三唑衍生物(通常为甲苯基三唑)、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2-乙基己基丙烯酸酯和任选地乙酸乙烯酯的共聚物;解乳化剂,包括磷酸三烷酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物;降凝剂,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。

[0239] 合适的泡沫抑制剂包括硅类化合物,如硅氧烷。

[0240] 合适的降凝剂可以包括聚甲基丙烯酸甲酯或其混合物。降凝剂可以足以提供以润滑油组合物的最终重量计约0wt.%到约1wt.%、约0.01wt.%到约0.5wt.%、或约0.02wt.%到约0.04wt.%的量存在。

[0241] 合适的防锈剂可以为具有抑制铁金属表面腐蚀的特性的单一化合物或化合物混合物。本文中适用的防锈剂的非限制性实例包括:油溶性高分子量有机酸,如2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山嵛酸以及蜡酸;以及包括二聚酸和三聚酸的油溶性多元羧酸,如由松油脂肪酸、油酸以及亚油酸产生的那些多元羧酸。其它合适的腐蚀抑制剂包括分子量在约600到约3000范围内的长链 α , ω -二羧酸,以及其中烯基含有约10个或更多个碳原子的烯基丁二酸,如四丙烯基丁二酸、十四碳烯基丁二酸和十六碳烯基丁二酸。另一类适用的酸性腐蚀抑制剂是在烯基中具有约8到约24个碳原子的烯基丁二酸与醇(如聚乙二醇)的半酯。这类烯基丁二酸的对应半酰胺也适用。适用的防锈剂是高分子

量有机酸。在一些实施例中,润滑油不含防锈剂。

[0242] 防锈剂如果存在,那么可以足以提供按润滑油组合物的最终重量计约0wt.%到约5wt.%、约0.01wt.%到约3wt.%、约0.1wt.%到约2wt.%的量使用。

[0243] 一般而来说,合适的润滑剂可包括表1中列出的范围内的添加剂组分。

[0244] 表1

组分	Wt.% (合适的实施例)	Wt.% (合适的实施例)
分散剂	0.1 - 10.0	1.0 - 8.0
抗氧化剂	0.1 - 5.0	0.01 - 3.0
洗涤剂	0.1 - 15.0	0.2 - 8.0
无灰 TBN 促进剂	0.0 - 1.0	0.0 - 0.5
腐蚀抑制剂	0.0 - 5.0	0.0 - 2.0
金属二烃基二硫代磷酸盐	0.1 - 6.0	0.1 - 4.0
无灰磷化合物	0.0 - 6.0	0.0 - 4.0
消泡剂	0.0 - 5.0	0.001 - 0.15
抗磨剂	0.0 - 1.0	0.0 - 0.8
降凝剂	0.0 - 5.0	0.01 - 1.5
粘度指数改进剂	0.0 - 20.0	0.25 - 12.0
摩擦改性剂	0.01 - 5.0	0.05 - 2.0
基础油	余量	余量
总计	100	100

[0246] 以上每种组分的百分比代表以最终润滑油组合物重量计的每种组分的重量百分比。润滑油组合物的其余部分由一种或多种基础油组成。

[0247] 用于配制本文所描述的组合物的添加剂可以单独地或以各种子组合形式掺合进基础油中。然而,使用添加剂浓缩物(即,添加剂加稀释剂,如烃溶剂)同时掺混所有组分可以是适合的。

[0248] 在本公开的某些实施例中,使用润滑油组合物的方法能够将正时链拉伸减少到1%或更低,或0.05%或更低,如通过福特链磨损试验在216小时内所测量。此外,在本发明的某些实施例中,发动机为火花点火发动机,或更尤其为火花点火客车汽油发动机。

[0249] 本发明也涵盖使用上述润滑油组合物来减少发动机(如火花点火发动机或火花点火客车发动机)的正时链的正时链拉伸或延伸。

[0250] 实例

[0251] 以下实例是对本公开的方法和组合物的说明而非限制。所述领域通常遇到且为所属领域的技术人员明显易知的针对多种条件和参数的其它合适修改和调适属于本公开的范围内。

[0252] 进行一系列试验以确定高碱性磺酸钙和二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)对链拉伸的影响。通过下文更详细描述的福特链磨损试验模拟正时链的操作。

[0253] 每种润滑油组合物含有大量基础油和碱性常规分散剂抑制剂(DI)包,其中碱性DI包提供约8到约12wt.%的润滑油组合物。碱性DI包含有常规量的分散剂、抗磨添加剂、抗氧化剂、摩擦改性剂和降凝剂,如表2所阐述。大量基础油以约78到约87wt.%的量存在于润滑油组合物中。变化的组分指明于下表和实例的论述中。除非另有说明,否则列出的所有值均表示为润滑油组合物中组分(即活性成分加稀释油,如果有的话)的重量百分比。

[0254]

表2-DI包的组分	Wt. %
抗氧化剂	0.5到2.5
抗磨剂,包括任何金属二烃基二硫代磷酸盐	0.0到5.0
洗涤剂*	0.0
分散剂	2.0到6.0
摩擦改性剂	0.05到1.25
降凝剂	0.05到0.5
粘度指数改进剂	0.25到9.0

[0255] *洗涤剂和钼在以下实验中是变化的,因此出于碱性配制物的目的,将洗涤剂量设定为零。

[0256] 比较实例1

[0257] 为了理解磨损影响对正时链的链条拉伸的显著性,运行不含包括于润滑剂中的洗涤剂或抗磨添加剂的对照样品。这种样品的粘度等级为5W-20,并且含有87.92wt%基础油以及不含高碱性磺酸钙、磺酸镁或ZDDP的添加剂包。添加剂包为润滑油组合物递送1.4wt.%的抗氧化剂、0.23wt.%的摩擦改性剂、0.2wt.%的降凝剂、80ppm来自钼化合物的钼和4.9wt.%的粘度指数改进剂。

[0258] 比较实例2

[0259] 比较实例2以与比较实例1相同的方式进行,不同之处在于添加剂包另外从ZDDP抗磨剂递送850ppm的Zn和790ppm的磷。

[0260] 比较实例3

[0261] 比较实例3以与比较实例1相同的方式进行,不同之处在于添加剂包另外从高碱性磺酸钙洗涤剂递送2300ppm的Ca。

[0262] 比较实例4

[0263] 比较实例4以与比较实例1相同的方式进行,不同之处在于添加剂包另外从高碱性磺酸钙洗涤剂递送3500ppm的Ca、从钼化合物递送72ppm的钼,以及从ZDDP抗磨剂递送820ppm的Zn和690ppm的磷。

[0264] 比较实例5

[0265] 比较实例5以与比较实例4类似的方式进行,以确定高碱性磺酸钙洗涤剂与对链拉伸影响之间是否存在相关性。这种样品的粘度等级为5W-30,并且润滑油的组成通过ICP分析测定。表3提供CE-5的组成。

[0266] 表3

[0267]

比较实例 5	
9.85	100°C下的运动粘度 (mm ² /sec)
2097	钙 (ppmw)
7	镁 (ppmw)
72	钼 (ppmw)
700	磷 (ppmw)
810	锌 (ppmw)
58.16	40°C下的运动粘度 (mm ² /sec)
217	硼 (ppmw)
18	硅 (ppmw)

[0268] 使用福特链磨损试验使用144小时的试验持续时间测试比较实例1-2的润滑油，并且使用144小时和216小时的试验持续时间测试比较实例3-5的润滑油，并且然后测试正时链的链拉伸。

[0269] 福特链磨损试验

[0270] 福特链磨损试验为一种评估发动机中的正时链拉伸的方法。福特链磨损试验采用2012福特2.0升EcoBoost TGDi四缸试验发动机。在两阶段试验中，发动机以低速到中速运行并在低温和正常运行温度下负载。试验循环由8小时磨合期之后加216小时循环试验条件组成。在磨合期之后测量正时链，并且将此测量用作试验结束链延伸计算的基线测量。试验的第1阶段利用富集燃烧循环在低速、低负荷和低温下运行。第2阶段使用化学计量条件在中等速度、中等负荷和中等温度下运行。在第1阶段和第2阶段之间，温度、速度和负荷以指定的速率上升。

[0271] 比较实例的试验持续时间以144小时测量，在一些情况下以216小时测量。使用216小时的试验持续时间测试所有发明实例。

[0272] 结果呈现于下表4中。

[0273] 表4

[0274]

比较实例	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	CE-5
粘度等级	5W-20	5W-20	5W-20	5W-20	5W-30
润滑组合物中的总钙 (ppm)	0	0	2140	3360	2097
润滑组合物中的总锌 (ppm)	0	850	0	760	728
硫 (ppm) 与钼 (ppm) 的比率	9.5	29.6	13.4	37.3	34.4
144 小时内的链拉伸 (%)	0.18	0.13	0.05	0.05	0.06

[0275] 比较实例1-5证实，单独添加ZDDP抗磨剂相对于基线组合物提供了链拉伸的减少，并且添加高碱性磺酸钙洗涤剂相对于基线组合物和含ZDDP的组合物提供了链拉伸的更显著减少。比较实例4和5证实，添加高碱性磺酸钙洗涤剂的效果可能并非纯粹加成性的。CE-5含有非常大量的钙，这使得硫/钼比较高，并且为非期望的，因为链拉伸的量不可接受。

[0276] 使用福特链磨损试验另外使用完全配制的油进行进一步试验，以比较钼和硼酸化分散剂对链拉伸的影响。

[0277] 比较实例6

[0278] 比较实例6使用GF-5商用发动机油作为基线试验。发动机油由5W-30粘度等级基础油和添加剂包的混合物配制而成。添加剂包从磺酸钙洗涤剂递送1380ppm的Ca，从磺酸镁洗涤剂递送340ppm的Mg，从ZDDP抗磨剂提供850ppm的Zn，从分散剂中提供160ppm的钼和

310ppm的硼。添加剂组合物为发动机油递送0.2wt.%的降凝剂、5.2wt.%的分散剂、0.32wt.%的摩擦改性剂、8.6wt.%的粘度指数改进剂、1.4wt.%的抗氧化剂和1.12wt.%的ZDDP抗磨剂。

[0279] 比较实例7

[0280] 比较实例7使用比较实例6的GF-5商用发动机油,其含有添加剂包,所述添加剂包经改性以从高碱性磺酸钙洗涤剂递送1430ppm的Ca,从磺酸镁洗涤剂递送420ppm的Mg,并且从分散剂递送仅270ppm的硼。此外,改性添加剂包为发动机油提供4.7wt.%的分散剂、7.5wt.%的粘度指数改进剂和1.25wt.%的抗氧化剂。

[0281] 发明实例1

[0282] 发明实例1使用润滑组合物,其为80.74wt.%的5W-30粘度等级基础油和添加剂包。添加剂包从磺酸钙洗涤剂递送1200ppm的Ca,从磺酸镁洗涤剂递送470ppm的Mg,从ZDDP抗磨剂递送710ppm的Zn,从分散剂递送170ppm的钼和290ppm的硼。添加剂包另外为润滑油组合物递送0.5wt.%的降凝剂、5.04wt.%的分散剂、0.4wt.%的摩擦改性剂、8.6wt.%的粘度指数改进剂、0.94wt.%的ZDDP抗磨剂和1.3wt.%的抗氧化剂。

[0283] 发明实例2

[0284] 发明实例2使用润滑组合物,其为81.2wt.%的5W-30粘度等级基础油和添加剂包。添加剂包从高碱性磺酸钙洗涤剂递送1430ppm的Ca,从磺酸镁洗涤剂递送420ppm的Mg,从ZDDP抗磨剂递送850ppm的Zn,从分散剂递送240ppm的钼和310ppm的硼。添加剂包装为润滑组合物递送0.2wt.%的降凝剂、5.5wt.%的分散剂、0.5wt.%的摩擦改性剂、8wt.%的粘度指数改进剂和1.4wt.%的抗氧化剂。

[0285] 发明实例3

[0286] 发明实例3以与发明实例2类似的方式进行,不同之处在于添加剂包装仅从磺酸镁洗涤剂递送330ppm的Mg。

[0287] 使用福特链磨损试验在216小时的试验持续时间内测试发明实例1-3的润滑油,并且然后测试链的链拉伸。结果呈现于下表5中。

[0288] 表5

实例	CE-5*	CE-6	CE-7	IE-1	IE-2	IE-3
粘度等级	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30
高碱性磺酸钙洗涤剂中的 Ca (ppm)	-	1380	1430	1200	1430	1430
磺酸镁洗涤剂中的镁 (ppm)	-	340	420	470	420	330
分散剂中的 B (ppm)	-	310	270	290	310	310
Mo (ppm)	70	160	160	170	240	240
ZDDP 中的锌 (ppm)	-	850	850	710	850	850
硫的 ppm	34.4	16.8	11.8	9.9	7.9	11.3
钼的 ppm						
分散剂中氮的 ppm	-	2.6	2.7	2.7	2.8	2.8
硼的 ppm						
硼的 ppm¹	-	63.2	49.0	58.2	56.3	63.0
总洗涤剂的 TBN						
高碱性和						
中性/低碱性洗涤剂中的 Ca (ppm)	-	8.6	8.9	7.1	6.0	6.0
ppm Mo						
洗涤剂中总金属的 ppm	-	5.5	6.9	5.8	6.0	5.7
硼的 ppm						
总润滑组合物的 TBN¹	7.1	7.5	7.9	7.5	8.2	7.6
216 小时内的链拉伸 (%)	0.10	0.12	0.10	0.09	0.09	0.07

[0289] [0290] 1. TBN使用ASTM-D2896的方法计算,并以mg KOH/g组合物给出。

[0291] *。见表3。

[0292] 比较实例5-7和发明实例1-3证实,当另外存在ZDDP、镁洗涤剂和钙洗涤剂时,来自分散剂的较高量的钼和硼的组合的存在减少链拉伸。此外,这些实例强调提供链拉伸减少的组合物具有7.5-8.2mg KOH/g组合物的计算TBN,硫ppm与钼ppm的比率为7.9-11.3,分散剂中的氮ppm与润滑油中的总硼ppm的比率为2.7-2.8,洗涤剂中的总金属ppm与润滑组合物中硼ppm的比率为5.7-6.0,并且从总洗涤剂中引入的总硼ppm与TBN的比率为56.3-63.0。此外,对于钼含量大于160ppm的润滑油,高碱性和中性/低碱性洗涤剂中的总钙ppm与钼ppm的比率为6.0-8.9。

[0293] 使用福特链磨损试验另外使用完全配制的油进行进一步测试,以比较在0W-16粘度等级基础油中配制的各种添加剂的效果。

[0294] 比较实例8

[0295] 比较实例8使用润滑组合物,其为85.35wt.%的0W-16粘度等级基础油和添加剂包。添加剂包从高碱性磺酸钙洗涤剂递送1430ppm的Ca,从磺酸镁洗涤剂递送340ppm的Mg,从ZDDP抗磨剂递送850ppm的Zn,从分散剂递送240ppm的Mo和200ppm的硼。添加剂包为润滑组合物递送0.2wt.%的降凝剂、3.9wt.%的分散剂、0.52wt.%的摩擦改性剂、4.7wt.%的粘度指数改进剂和1.4wt.%的抗氧化剂。

[0296] 发明实例4

[0297] 发明实例4使用润滑组合物,所述组合物为0W-16粘度等级基础油和添加剂包的混合物,其从高碱性磺酸钙递送1430ppm的Ca,从磺酸镁洗涤剂递送370ppm的Mg,从ZDDP抗磨剂递送850ppm的Zn,从摩擦改性剂递送600ppm的Mo并且从分散剂递送310ppm的硼。添加剂包为润滑组合物递送0.2wt.%的降凝剂、5.24wt.%的分散剂、0.8wt.%的摩擦改性剂、

6wt.%的聚马来酸酐粘度指数改进剂、1.4wt.%的抗氧化剂、1.12wt.%的ZDDP抗磨剂。

[0298] 在历时216小时的试验持续时间测试上述润滑油后获得的福特链磨损测试结果示于表6中。与含有普通ZDDP抗磨剂或分散剂的润滑剂相比,所观察到的用含有高碱性钙洗涤剂、硼酸化分散剂和钼含量的润滑剂润滑的正时链的链拉伸明显更少。

[0299] 表6

实例	CE-5*	CE-8	IE-4
粘度等级	5W-30	0W-16	0W-16
高碱性磷酸钙洗涤剂中的 Ca (ppm)	-	1430	1430
分散剂中的 B (ppm)	-	200	310
Mo (ppm)	70	240	600
ZDDP 中的锌 (ppm)	-	850	850
硫的 ppm	34.4	11.3	4.2
钼的 ppm			
分散剂中氮的 ppm	-	3.1	2.8
硼的 ppm			
钙的总 ppm	27.6	6.0	2.4
钼的总 ppm			
硼的 ppm	-	40.3	58.4
总洗涤剂的 TBN			
洗涤剂中总金属的 ppm	-	8.9	5.8
硼的 ppm			
总润滑组合物的 TBN ¹	7.1	7.2	8.0
216 小时内的链拉伸 (%)	0.10	0.11	0.07

[0301] 1. TBN使用ASTM-D2896的方法计算并且以mg KOH/g组合物给定

[0302] *。见表3

[0303] 这些结果证实,分散剂中氮ppm与硼ppm的比率低于3.0提供更好的链拉伸结果。此外,需要总润滑组合物的TBN大于7.5mg KOH/g组合物以获得良好的链拉伸结果。这些实施例还证实,总洗涤剂中硼ppm与TBN的比率超过42.2对获得良好的链拉伸结果为重要的。

[0304] 发明实例5

[0305] 发明实例5使用润滑组合物,所述润滑组合物为5W-30粘度等级基础油和添加剂包的混合物,其从高碱性磷酸钙递送1370ppm的Ca,从磷酸镁洗涤剂递送370ppm的Mg,从ZDDP抗磨剂递送850ppm的Zn,从摩擦改性剂递送160ppm的Mo并且从分散剂递送310ppm的B。添加剂包为润滑组合物递送0.2wt.%的降凝剂;5.24wt.%的硼酸化分散剂,其为烯烃共聚物与丁二酸酐和至少一种多胺的反应产物,并且其中所述硼酸化分散剂经芳香族羧酸、芳香族

[0306] 聚羧酸或芳香族羧酐后处理,其中所有羧酸或酸酐基团直接连接到芳环,并用数量平均分子量小于500的非芳香族二羧酸或酸酐后处理;0.8wt.%的摩尔改性剂;6wt.%的聚马来酸酐粘度指数改进剂;1.4wt.%的抗氧化剂;和1.12wt.%的ZDDP抗磨剂。

[0307] 针对前述润滑油获得的福特链磨损试验结果示于表7中。

[0308] 表7

实例	CE-5*	CE-6	IE-5
<u>粘度等级</u>	5W-30	5W-30	5W-30
<u>高碱性磺酸钙洗涤剂中的 Ca (ppm)</u>	-	1380	1370
<u>分散剂中的 B (ppm)</u>	-	310	310
<u>Mo (ppm)</u>	70	160	160
<u>ZDDP 中的锌 (ppm)</u>	-	850	850
<u>硫的 ppm</u>	34.4	16.8	16.8
<u>钼的 ppm</u>			
<u>分散剂中氮的 ppm</u>	-	2.6	2.6
<u>硼的 ppm</u>			
<u>钙的总 ppm</u>	27.6	8.6	8.6
<u>钼的总 ppm</u>			
<u>硼的 ppm</u>	-	63.2	63.2
<u>总洗涤剂的 TBN</u>			
<u>洗涤剂中总金属的 ppm</u>	-	5.5	5.5
<u>硼的 ppm</u>			
<u>总润滑组合物的 TBN¹</u>	7.1	7.5	7.5
<u>216 小时内的链拉伸 (%)</u>	0.10	0.12	0.04

[0309] [0310] 1. TBN 使用 ASTM-D2896 的方法计算并且以 mg KOH/g 组合物给定

[0311] *。见表3

[0312] 在发明实例5中展示链拉伸减少的显著改进。

[0313] 在考虑说明书以及本文中公开的实施例的实践之后,本公开的其它实施例对所属领域的技术人员将显而易知。如在整个说明书和权利要求书中所使用,“一(a)”和/或“一(an)”可指一个或多于一个。除非另外规定,否则在说明书和权利要求书中使用的所有表达成分、特性的量的数字,如分子量、百分比、比率、反应条件等等,应理解为在所有例子中由术语“约”修饰,无论术语“约”是否存在。因此,除非相反地规定,否则本说明书和权利要求书中所阐述的数值参数是可以取决于试图通过本公开获得的期望性质而变化的近似值。最低限度地,并且不试图限制等效物原则应用于权利要求书的范围,至少应根据所报告的有效数字的数目并且通过应用一般四舍五入技术来解释每个数值参数。尽管阐述本公开的广泛范围的数值范围和参数是近似值,但特定实例中所阐述的数值是尽可能精确报告的。但是,任何数值固有地含有某些由其对应测试测量值中所发现的标准差必然造成的误差。希望仅将说明书以及实例视为示范性的,本公开的真实范围和精神由以下权利要求书来指定。

[0314] 前述实施例在实施时容易产生相当大的变化。因此,实施例并不意图限于上文阐述的特定范例。相反,前述实施例在所附权利要求书的精神和范畴内,包括其可用作法律问题的等同物。

[0315] 申请人不打算将任何公开的实施例贡献于公众,并且一定程度上任何公开的修改或改变可能并非在字面上属于权利要求书的范围,在等效物原则下认为它们是本文的一部分。

[0316] 本文中列举的所有专利和公开完全以全文引用的方式并入本文中。