



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 107922875 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201680039287.6

(22) 申请日 2016.07.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107922875 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据
62/193,297 2015.07.16 US
15/147,404 2016.05.05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/042336 2016.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/011691 EN 2017.01.19

(73) 专利权人 雅富顿化学公司
地址 美国弗吉尼亚州里士满春街500,
23219

(72) 发明人 克里斯汀·弗莱彻

威廉·Y·拉姆 杨孔盛
杰瑞米·斯泰尔

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(51) Int.Cl.
C10M 163/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1523088 A, 2004.08.25
CN 1453348 A, 2003.11.05
CN 101583702 A, 2009.11.18
WO 2015042340 A1, 2015.03.26
WO 2015042341 A1, 2015.03.26
CN 104560302 A, 2015.04.29

审查员 肖锦春

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

具有二烷基二硫代磷酸锌的润滑剂及其在
增压内燃机中的用途

(57) 摘要

本发明公开了润滑油组合物和用于在使用
该润滑油组合物的增压内燃机中提供可接受次
数的低速提前点火事件的方法。润滑油组合物包
括大于50重量%的具有润滑粘度的基础油,以及
添加剂组合物,所述添加剂组合物包括TBN大于
225mg KOH/g的高碱性含钙清净剂,以及一种或
多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,其衍生自20:
100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比,并且具有
大于10个碳原子/摩尔磷的平均总碳含量。润滑
油组合物含有其量提供按重量计大于900ppm至
按重量计小于2400ppm钙的高碱性含钙清净剂和
至少0.01重量%的二烷基二硫代磷酸锌,两者的
量均基于润滑油组合物的总重量。

1. 一种用于在增压内燃机中提供可接受数目的低速提前点火事件的方法,所述方法包括:

用发动机油组合物润滑增压内燃机,所述发动机油组合物包含大于50重量%的具有润滑粘度的基础油;和

添加剂组合物,所述添加剂组合物包含:

通过ASTM D-2896方法测量的,总碱值大于225mg KOH/g的一种或多种高碱性磷酸钙清净剂,和

一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,其中所述一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自50-100%仲醇,并且具有12至15摩尔碳原子/摩尔磷的平均总碳含量,

所述发动机油组合物包含一定量的高碱性磷酸钙清净剂以及0.01重量%至5重量%的一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,所述一定量的高碱性磷酸钙清净剂对所述发动机油组合物提供按重量计1100ppm至按重量计小于1800ppm的钙,两者的量均基于所述发动机油组合物的总重量,

基于所述发动机油组合物的总重量,所述发动机油组合物含有0.085重量%或更少的磷,

基于所述发动机油组合物的总重量,所述发动机油组合物含有足够的量的油溶性钼化合物,从而为发动机油组合物提供按重量计5ppm至按重量计300ppm的钼,和

其中所述发动机油组合物不包含任何含镁清净剂,并包含不超过10重量%的IV类基础油、V类基础油或其组合,和

运转用所述发动机油组合物润滑的发动机。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中低速提前点火事件基于在25,000个发动机循环期间的低速提前点火计数,其中所述发动机以2000转/分钟(RPM)运转,伴随18,000kPa的制动平均有效压力(BMEP)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中大于50%的基础油选自II类基础油、III类基础油以及II类基础油、III类基础油和V类基础油的两种或更多种的任何组合,并且其中大于50重量%的基础油不同于源于在所述组合物中提供添加剂组分或粘度指数改进剂的稀释油,并且其中所述发动机油组合物包含小于5重量%的V类基础油。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中相对于用参考润滑油R-1润滑的相同发动机中的低速提前点火事件的数目,所述发动机油组合物将用所述发动机油组合物润滑的增压内燃机中的低速提前点火事件有效地减少75%,

其中参考润滑油R-1含有总共770ppm的磷,一定量的高碱性含钙清净剂,其为所述发动机油组合物提供按重量计2400ppm的钙,一定量的油溶性钼化合物,其为所述发动机油组合物提供80ppm的钼,和具有12.7的碳原子的平均总摩尔数/摩尔磷原子的二烷基二硫代磷酸锌,所述二烷基二硫代磷酸锌以足以为发动机油组合物提供855ppm的锌的量存在,并且所述二烷基二硫代磷酸锌衍生自伯醇和仲醇的混合物,并且其中参考润滑油R-1满足ILS AC GF-5的所有性能要求。

具有二烷基二硫代磷酸锌的润滑剂及其在增压内燃机中的用途

技术领域

[0001] 本公开内容涉及含有一种或多种油溶性添加剂的润滑剂组合物,以及这种润滑油组合物在增压内燃机中提供可接受数目的改进的低速提前点火事件的用途。

背景技术

[0002] 涡轮增压发动机或增压发动机(即增压内燃机)可显示出被称为随机提前点火或低速提前点火(或“LSPI”)的异常燃烧现象。LSPI是一种提前点火事件,其可包括非常高的压力峰值、在不适当的曲柄转角期间的早期燃烧以及爆震。所有这些,单独和组合,都有可能引起发动机退化和/或严重损坏。但是,由于LSPI事件仅零星地且以不受控制的方式发生,很难鉴定这种现象的原因并且开发抑制它的解决方案。

[0003] 提前点火是一种燃烧形式,其是在空气-燃料混合物通过点火器的所需点燃之前在燃烧室中点燃空气-燃料混合物的结果。提前点火通常在高速发动机运转期间是问题,因为来自发动机运转的热量可将燃烧室的部分加热到足够的温度,以在接触时点燃空气-燃料混合物。这种类型的提前点火有时被称为热点提前点火。

[0004] 最近以来,在增压内燃机中,在低速和中高负荷下已观察到间歇性异常燃烧。例如,在3000rpm或更低的发动机运转期间,在负荷下,伴随至少10巴的制动平均有效压力(BMEP),低速提前点火(LSPI)可以任意和随机的方式发生。在低速发动机运转期间,压缩冲程时间最长。

[0005] 一些公开的研究已证实涡轮增压器的使用、发动机设计、发动机涂层、活塞形状、燃料选择和/或发动机油添加剂可促进LSPI事件增加。一种理论认为,从活塞间隙(活塞环组和汽缸衬筒之间的空间)进入发动机燃烧室的发动机油滴的自动点火可能是LSPI事件的一个原因。相应地,需要有效减少或消除增压内燃机中的LSPI的发动机油添加剂组分和/或组合。

发明内容

[0006] 本公开内容涉及用于在增压内燃机中提供可接受数目的低速提前点火事件的润滑油组合物和方法。在一个实施例中,润滑油组合物包括大于50重量%的具有润滑粘度的基础油和添加剂组合物,所述添加剂组合物包括总碱值(TBN)大于225mg KOH/g的高碱性含钙清净剂、以及一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,其中所述一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自约20:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比,并且具有大于10个碳原子/摩尔磷的平均总碳含量,其中所述润滑油组合物包括提供按重量计大于900ppm至按重量计小于2400ppm钙的一定量的高碱性含钙清净剂,和至少0.01重量%的二烷基二硫代磷酸锌,两者的量均基于润滑油组合物的总重量。

[0007] 在另一个实施例中,本公开内容提供了用于在增压内燃机中提供可接受数目的低速提前点火事件的方法。该方法包括用包含具有润滑粘度的基础油和添加剂组合物的润滑

油组合物润滑增压内燃机的步骤,所述添加剂组合物包括TBN大于225mg KOH/g的高碱性含钙清净剂、和一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,其中所述一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自为20:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比,并且具有大于10个碳原子/摩尔磷的平均总碳含量。高碱性含钙清净剂以一定量包括在润滑油组合物中,所述量提供基于润滑油组合物总重量按重量计大于900ppm至按重量计小于2400ppm的钙,并且润滑油组合物含有基于润滑油组合物的总重量至少0.01重量%的一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物。增压内燃机用润滑油组合物润滑并运转。

[0008] 在任何前述实施例中,高碱性含钙清净剂可选自高碱性磺酸钙清净剂和高碱性苯酚钙清净剂。在一些实施例中,基于润滑油组合物的总重量,来自一种或多种高碱性含钙清净剂的总钙可对润滑油组合物提供按重量计约900ppm至按重量计约2000ppm的钙。

[0009] 在每个前述实施例中,一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物可衍生自约20:100至约100:0、或约25:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比。在一些实施例中,所述一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物可衍生自约35:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比。

[0010] 在每个前述实施例中,一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物可具有大于10至约15个碳原子/摩尔磷的总平均碳含量。在任何前述实施例中,一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物可以基于润滑油组合物的总重量约0.01重量%至约15重量%的量存在。在一些实施例中,一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物可以基于润滑油组合物的总重量约0.1重量%至约3重量%的量存在。

[0011] 在每个前述实施例中,相对于用参考润滑油R-1润滑的相同发动机中的低速提前点火事件的数目,润滑油组合物可有效地减少用润滑油润滑的发动机中的低速提前点火(LSPI)事件。在一些实施例中,LSPI事件的减少是75%或更大的减少,并且LSPI事件是在25,000个发动机循环期间的LSPI计数,其中发动机以2000转/分钟(RPM)运转,伴随18,000kPa的制动平均有效压力(BMEP)。

[0012] 在每个前述实施例中,润滑油组合物可包含不超过10重量%的IV类基础油、V类基础油或其组合。在每个前述实施例中,润滑油组合物包含小于5重量%的V类基础油。

[0013] 在每个前述实施例中,大于50重量%的基础油可选自II类、III类或IV类基础油、以及前述两种或更多种的组合,其中大于50重量%的基础油不同于源于在组合物中提供添加剂组分或粘度指数改进剂的稀释油。

[0014] 在每个前述实施例中,润滑油组合物可包含选自摩擦改性剂、抗磨剂、分散剂、抗氧化剂和粘度指数改进剂的一种或多种组分。

[0015] 在每个前述实施例中,高碱性含钙清净剂可为高碱性磺酸钙清净剂。

[0016] 在每个前述实施例中,高碱性含钙清净剂可任选地排除高碱性水杨酸钙清净剂。

[0017] 在每个前述实施例中,润滑油组合物可任选地排除任何含镁清净剂,或者润滑油组合物可不含镁。

[0018] 在每个前述实施例中,润滑油组合物可不含任何IV类基础油。

[0019] 在每个前述实施例中,润滑油组合物可不含任何V类基础油。

[0020] 提供术语的下述定义以便阐明如本文使用的某些术语的含义。

[0021] 术语“油组合物”、“润滑组合物(lubrication composition)”、“润滑油组合物”、“润滑油”、“润滑剂组合物”、“润滑组合物(lubricating composition)”、“完全配制的润滑

剂组合物”、“润滑剂”、“曲轴箱油”、“曲轴箱润滑剂”、“发动机油”、“发动机润滑剂”、“机油”和“机润滑剂”视为同义、完全可互换的术语,指包含大于50重量%的基础油加上少量添加剂组合物的成品润滑产品。

[0022] 如本文使用的,术语“添加剂包”、“添加剂浓缩物”、“添加剂组合物”、“发动机油添加剂包”、“发动机油添加剂浓缩物”、“曲轴箱添加剂包”、“曲轴箱添加剂浓缩物”、“机油添加剂组合物”、“机油浓缩物”视为同义、完全可互换的术语,指排除大于50重量%的基础油原料混合物的润滑油组合物部分。添加剂包可包括或不包括粘度指数改进剂或倾点下降剂。

[0023] 术语“高碱性”涉及金属盐,如磺酸盐、羧酸盐、水杨酸盐和/或酚盐的金属盐,其中存在的金属的量超过化学计量的量。此类盐可具有超过100%的转换水平(即,它们可包含超过100%的将酸转换为其“正常”、“中性”盐所需的理论量的金属)。根据已知的化学反应性和化学计量,通常缩写为“MR”的表述“金属比”用于指定高碱性盐中的金属总化学当量与中性盐中的金属化学当量之比。在正常盐或中性盐中,金属比是1,并且在高碱性盐中,MR大于1。它们通常被称为高碱性、高度碱性或超碱性盐,并且可为有机硫酸、羧酸、水杨酸盐和/或酚类的盐。在本公开内容中,高碱性清净剂具有大于225mg KOH/g的TBN。高碱性清净剂可为各自具有大于225mg KOH/g的TBN的两种或更多种高碱性清净剂的组合。

[0024] 在本公开内容中,低碱性/中性清净剂具有高达175mg KOH/g的TBN。低碱性/中性清净剂可为各自具有高达175mg KOH/g的TBN的两种或更多种低碱性和/或中性清净剂的组合。在一些情况下,“高碱性”可缩写为“OB”。而且,在一些情况下,“低碱性/中性”可缩写为“LB/N”。

[0025] 术语“总金属”指润滑油组合物中的总金属、准金属或过渡金属,包括由润滑油组合物的清净剂组分贡献的金属。

[0026] 如本文使用的,术语“烃基取代基”或“烃基”以其普通含义使用,所述普通含义是本领域技术人员众所周知的。具体地,它指具有直接附接至分子剩余部分的碳原子并且主要具有烃特性的基团。烃基的例子包括:

[0027] (a) 烃取代基,即脂族(例如烷基或烯基),脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,以及芳族、脂族和脂环族取代的芳族取代基,以及其中环通过分子的另一部分完成的环状取代基(例如两个取代基一起形成脂环族部分);

[0028] (b) 取代的烃取代基,即含有非烃基的取代基,在本公开内容的上下文中,所述取代基不改变主要的烃取代基(例如卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、氨基、烷基氨基和次硫酰基(sulfoxy));和

[0029] (c) 杂取代基,即在本公开内容的上下文中,虽然具有主要的烃特性,但在环或以其他方式由碳原子组成的链中含有除碳外的原子的取代基。杂原子可包括硫、氧和氮,并且涵盖取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。一般而言,烃基中每10个碳原子将存在不超过两个,例如不超过一个非烃取代基;通常,在烃基中不存在非烃取代基。

[0030] 如本文使用的,除非另有明确说明,否则术语“按重量计的百分比”意指所述组分的百分比占整个组合物的重量的百分比。

[0031] 本文使用的术语“可溶的”、“油溶性的”或“可分散的”可但不一定指示化合物或添加剂是可溶的、可溶解的、可混溶的或能够以所有比例悬浮于油中。然而,前述术语的确意

指它们例如可溶于、可悬浮于、可溶解于或可稳定分散于油中,其程度足以在其中采用油的环境中发挥其预期效应。此外,如果需要的话,其他添加剂的另外掺入也可允许掺入更高水平的特定添加剂。

[0032] 如本文采用的,术语“TBN”用于指示如通过ASTM D2896的方法测量的以mg KOH/g组合物计的总碱值。

[0033] 如本文采用的,术语“烷基”指约1至约100个碳原子的直链、支链、环状和/或取代的饱和链部分。

[0034] 如本文采用的,术语“烯基”指约3至约10个碳原子的直链、支链、环状和/或取代的不饱和链部分。

[0035] 如本文采用的,术语“芳基”指可包括烷基、烯基、烷基芳基、氨基、羟基、烷氧基、卤素取代基和/或杂原子的单环和多环芳族化合物,所述杂原子包括但不限于氮、氧和硫。

[0036] 低速提前点火事件中的减少可表示为“LSPI比”。术语“LSPI比”指用本公开内容的润滑油组合物润滑的增压内燃机中的低速提前点火事件的数目与用本文所述的参考润滑油R-1润滑的相同增压内燃机中的低速提前点火事件的数目之比。相对于用参考润滑油R-1润滑的相同发动机中的低速提前点火事件的数目,减少LSPI比的润滑油组合物有效地减少用润滑油组合物润滑的增压内燃机中的低速提前点火事件。

[0037] 本说明书的润滑剂、组分组合或单个组分可适用于各种类型的内燃机。合适的发动机类型可包括但不限于重型柴油机、客车、轻型柴油机、中速柴油机、船用发动机或摩托车发动机。内燃机可为柴油燃料发动机、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机、生物燃料发动机、混合柴油/生物燃料燃料发动机、混合汽油/生物燃料燃料发动机、酒精燃料发动机、混合汽油/酒精燃料发动机、压缩天然气(CNG)燃料发动机或其混合物。柴油机可为压缩点火的发动机。柴油发动机可为具有火花点火辅助的压缩点火发动机。汽油发动机可为火花点火的发动机。内燃机也可与电力或电池电源组合使用。这样配置的发动机通常被称为混合发动机。内燃机可为二冲程、四冲程或旋转式发动机。合适的内燃机包括船用柴油发动机(例如内陆船用)、航空活塞发动机、低负荷柴油发动机以及摩托车、汽车、机车和卡车发动机。

[0038] 内燃机可包含铝合金、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。所述组分可例如用类金刚石碳涂层、润滑涂层、含磷涂层、含钼涂层、石墨涂层、含纳米颗粒涂层和/或其混合物进行涂布。铝合金可包括硅酸铝、氧化铝或其他陶瓷材料。在一个实施例中,铝合金是硅酸铝表面。如本文使用的,术语“铝合金”预期与“铝复合材料”同义,并且描述包含铝和在微观或近乎微观水平上混合或反应的另一种组分的组分或表面,而与其详细结构无关。这包括具有除铝外的金属的任何常规合金以及具有非金属元素的复合材料或合金样结构或具有陶瓷样材料的复合物。

[0039] 用于内燃机的润滑油组合物可适合于任何发动机,而与硫、磷或硫酸盐灰分(ASTM D-874)含量无关。发动机油润滑剂的硫含量可为约1重量%或更少、或约0.8重量%或更少、或约0.5重量%或更少、或约0.3重量%或更少、或者约0.2重量%或更少。在一个实施例中,硫含量可在约0.001重量%至约0.5重量%、或约0.01重量%至约0.3重量%的范围内。磷含量可为约0.2重量%或更少、或约0.1重量%或更少、或约0.085重量%或更少、或约0.08重量%或更少、或甚至约0.06重量%或更少、约0.055重量%或更少、或者约0.05重量%或更

少。在一个实施例中,磷含量可为约50ppm至约1000ppm、或约325ppm至约850ppm。总硫酸盐灰分含量可为约2重量%或更少、或约1.5重量%或更少、或约1.1重量%或更少、或约1重量%或更少、或约0.8重量%或更少、或者约0.5重量%或更少。在一个实施例中,硫酸盐灰分含量可为约0.05重量%至约0.9重量%、或约0.1重量%或约0.2重量%至约0.45重量%。在另一个实施例中,硫含量可为约0.4重量%或更少,磷含量可为约0.08重量%或更少,并且硫酸盐灰分为约1重量%或更少。在又一个实施例中,硫含量可为约0.3重量%或更少,磷含量为约0.05重量%或更少,并且硫酸盐灰可为约0.8重量%或更少。

[0040] 在一个实施例中,润滑油组合物是发动机油,其中润滑油组合物可具有(i)约0.5重量%或更少的硫含量,(ii)约0.1重量%或更少的磷含量,和(iii)约1.5重量%或更少的硫酸盐灰分含量。

[0041] 在一些实施例中,润滑油组合物适用于由低硫燃料驱动的发动机,所述低硫燃料例如含有约1至约5%硫的燃料。公路车辆燃料含有约15ppm硫(或约0.0015%的硫)。润滑油组合物适用于增压内燃机,包括涡轮增压内燃机或增压内燃机。

[0042] 此外,本说明书的润滑剂可适合于满足一个或多个行业规格要求,例如ILSAC GF-3、GF-4、GF-5、GF-6、PC-11、CI-4、CJ-4、ACEA A1/B1、A2/B2、A3/B3、A3/B4、A5/B5、C1、C2、C3、C4、C5、E4/E6/E7/E9、Euro 5/6、Jaso DL-1、Low SAPS、Mid SAPS,或原始设备制造商规格,例如Dexos™ 1、Dexos™ 2、MB-Approval 229.51/229.31、VW 502.00、503.00/503.01、504.00、505.00、506.00/506.01、507.00、508.00、509.00、BMW Longlife-04、Porsche C30、Peugeot **Citroën** Automobiles B71 2290、B71 2296、B71 2297、B71 2300、B71 2302、B71 2312、B71 2007、B71 2008、Ford WSS-M2C153-H、WSS-M2C930-A、WSS-M2C945-A、WSS-M2C913A、WSS-M2C913-B、WSS-M2C913-C、GM 6094-M、Chrysler MS-6395,或者本文未提及的任何过去或未来的PCMO或HDD规格。在用于客车机油(PCMO)应用的一些实施例中,成品流体中的磷量为1000ppm或更少、或900ppm或更少、或者800ppm或更少。

[0043] 其他硬件可能不适合与所公开的润滑剂一起使用。“功能流体”是涵盖各种流体的术语,所述流体包括但不限于牵引车液压流体、动力变速器流体包括自动变速器流体、连续变量变速器流体和手动变速器流体、液压流体包括牵引车液压流体、一些齿轮油、动力转向流体、风力涡轮机中使用的流体、压缩机、一些工业流体以及与动力传动系部件相关的流体。应该注意,在这些流体(例如自动变速器流体)各自内,由于具有不同设计的各种变速器存在各种不同类型的流体,这导致需要具有明显不同的功能特性的流体。这与不用于生成或传递动力的术语“润滑流体”相反。

[0044] 对于牵引车液压流体,例如,这些流体是用于牵引车中的所有润滑剂应用的通用产品,除了润滑发动机之外。这些润滑应用可包括齿轮箱、动力输出器和离合器、后轴、减速齿轮、湿式制动器和液压附件的润滑。

[0045] 当功能流体是自动变速器流体时,自动变速器流体必须具有足够的摩擦力用于离合器片传递动力。然而,随着流体在运转过程中加热,流体的摩擦系数具有由于温度效应而下降的趋势。牵引车液压油或自动变速器油在高温下保持高摩擦系数是非常重要的,否则制动系统或自动变速速可失效。这不是发动机油的功能。

[0046] 牵引车流体以及例如超级牵引车通用油(Super Tractor Universal Oils)(STUO)或通用牵引车变速器油(Universal Tractor Transmission Oils)(UTTO)可将发动

机油的性能与变速器、差速器、最终驱动行星齿轮、湿式制动器和液压性能组合。尽管用于配制UTTO或STUO流体的许多添加剂在功能上是相似的,但如果没有适当地掺入,它们可具有有害效应。例如,发动机油中使用的一些抗磨损和极端压力添加剂可对液压泵中的铜部件是极大腐蚀性的。用于汽油或柴油发动机性能的清净剂和分散剂对湿式制动器性能可能有害。对于减少湿式制动器噪声特异性的摩擦调节剂可能缺乏发动机油性能所需的热稳定性。这些流体各自,无论功能是牵引器还是润滑,为满足特定和严格的制造商要求而设计。

[0047] 本公开内容提供了配制成用作汽车曲轴箱润滑剂的新型润滑油共混物。本公开内容的实施例可提供适合于曲轴箱应用并且具有下述特征中的改进的润滑油:空气夹带、醇燃料相容性、抗氧化性(antioxidancy)、耐磨性能、生物燃料相容性、泡沫减少性质、摩擦减少、燃料经济性、提前点火预防、防锈、污泥和/或烟尘分散性、活塞清洁、沉积物形成和耐水性。

[0048] 本公开内容的发动机油可通过将如下文详细描述的一种或多种添加剂加入合适的基础油制剂中来配制。添加剂可以添加剂包(或浓缩物)形式与基础油组合,或可替代地,可单独与基础油组合(或两者的混合物)。基于加入的添加剂及其各自的比例,完全配制的发动机油可显示出改进的性能性质。

[0049] 本公开内容的另外细节和优点在下述描述中部分阐述,和/或可通过本公开内容的实践而获知。本公开内容的细节和优点可借助于所附权利要求中特别指出的要素和组合来实现和获得。应理解,前面的一般描述和下文的详细描述仅是示例性和说明性的,并不限制所要求保护的本公开内容。

具体实施方式

[0050] 本公开内容的各种实施例提供了润滑油组合物和方法,其可用于在增压内燃机中提供可接受数目的低速提前点火事件(LSPI)。特别地,本公开内容的增压内燃机包括涡轮增压内燃机和增压内燃机。增压内燃机包括火花点火式、直喷式和/或进气口燃料喷射式发动机。火花点火式内燃机可为汽油发动机。

[0051] 在一个实施例中,本公开内容提供了润滑油组合物和方法,其在增压内燃机中提供可接受数目的低速提前点火事件。润滑油组合物包括大于50重量%的具有润滑粘度的基础油和添加剂组合物,所述添加剂组合物包括总碱值大于225mg KOH/g的一种或多种含钙高碱性清净剂、以及一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,其中所述一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自约20:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比,并且具有大于10个碳原子/摩尔磷的平均总碳含量,并且其中所述润滑油组合物包括基于润滑油组合物的总重量,对润滑油组合物提供按重量计大于900ppm至按重量计小于2400ppm钙的一定量的高碱性含钙清净剂,和至少0.01重量%的二烷基二硫代磷酸锌,两者的量均基于润滑油组合物的总重量。

[0052] 在另一个实施例中,本公开内容提供了用于在增压内燃机中提供可接受数目的低速提前点火事件的方法。该方法包括用包含具有润滑粘度的基础油和添加剂组合物的润滑油组合物润滑增压内燃机的步骤,所述添加剂组合物包括TBN大于225mg KOH/g的高碱性含钙清净剂和一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物,其中所述一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自为20:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比,并且具有大于10个碳原子/

摩尔磷的平均总碳含量。高碱性含钙清净剂以一定量包括在润滑油组合物中,所述量提供基于润滑油组合物总重量按重量计大于900ppm至按重量计小于2400ppm的钙,并且润滑油组合物含有基于润滑油组合物的总重量至少0.01重量%的一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物。增压内燃机用润滑油组合物润滑并运转。

[0053] 在一些实施例中,设置有涡轮增压器或增压器的火花点火直喷式发动机或进气口燃料喷射式内燃机的燃烧室或汽缸壁运转且用润滑油组合物润滑,由此可减少用润滑油组合物润滑的发动机中的低速提前点火事件。

[0054] 任选地,本发明的方法可包括测量用润滑油润滑的内燃机的低速提前点火事件的步骤。在这样的方法中,内燃机LSPI事件的减少是50%或更多的减少,或更优选地,75%或更多的减少,并且LSPI事件是在25,000个发动机循环期间的LSPI计数,其中发动机以2000转/分钟运转,伴随18,000kPa的制动平均有效压力。

[0055] 本发明的组合物包括含有润滑粘度的基础油和特定添加剂组合物的润滑油组合物。本公开内容的方法采用特定添加剂组合物或含有添加剂组合物的润滑油组合物。如下文更详细地描述的,润滑油组合物提供可接受的LSPI性能,并且可出乎意料地有效用于减少用润滑油组合物润滑的增压内燃机中的低速提前点火事件。

[0056] 如下文更详细描述的,本公开内容的实施例可在减少LSPI事件中提供显著和出乎意料的改进,同时保持润滑油组合物中相对高的钙清净剂浓度。在一些实施例中,本发明的润滑油组合物和方法可减少LSPI比。

[0057] 清净剂

[0058] 润滑油组合物包含一种或多种高碱性清净剂和一种或多种低碱性/中性清净剂。合适的清净剂基质包括酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、杯芳烃酸盐(calixarate)、salixarate、水杨酸盐、羧酸、磷酸、单-和/或二-硫代磷酸、烷基酚、硫偶联的烷基酚化合物或亚甲基桥连酚。合适的清净剂及其制备方法在众多专利出版物中更详细地描述,包括US 7,732,390和其中引用的参考文献。清净剂基质可用碱金属或碱土金属例如但不限于钙、镁、钾、钠、锂、钡或其混合物盐化。在一些实施例中,清净剂不含钡。合适的清净剂可包括石油磺酸和长链单或二烷基芳基磺酸(其中芳基为苄基、甲基苯基和二甲苯基)的碱金属或碱土金属盐。合适的另外清净剂的例子包括但不限于苯酚钙、含硫苯酚钙、硫酸钙、杯芳烃酸钙(calcium calixarates)、salixarate钙、水杨酸钙、羧酸钙、磷酸钙、单-和/或二-硫代磷酸钙、烷基酚钙、钙硫偶联的烷基酚化合物、亚甲基桥连的苯酚钙、苯酚镁、含镁硫的苯酚盐、磺酸镁、杯芳烃酸镁(magnesium calixarates)、salixarate镁、水杨酸镁、镁羧酸、镁磷酸、镁单-和/或二-硫代磷酸、烷基酚镁、镁硫偶联的烷基酚化合物、亚甲基桥联的苯酚镁、苯酚钠、含钠硫的苯酚盐、磺酸钠、杯芳烃酸钠(sodium calixarates)、salixarate钠、水杨酸钠、羧酸钠、磷酸钠、单-和/或二-硫代磷酸钠、烷基酚钠、钠硫偶联的烷基酚化合物或亚甲基桥联的苯酚钠。

[0059] 高碱性清净剂添加剂是本领域众所周知的,并且可为碱金属或碱土金属高碱性清净剂添加剂。这种清净剂添加剂可通过使金属氧化物或金属氢氧化物与底物和二氧化碳气体反应来制备。底物通常是酸,例如酸如脂族取代的磺酸、脂族取代的羧酸或脂族取代的酚。

[0060] 术语“高碱性”涉及金属盐,如磺酸盐、羧酸盐和酚盐的金属盐,其中存在的金属的

量超过化学计量的量。此类盐可具有超过100%的转换水平(即,它们可包含超过100%的将酸转换为其“正常”、“中性”盐所需的理论量的金属)。根据已知的化学反应性和化学计量,通常缩写为“MR”的表述“金属比”用于指定高碱性盐中的金属总化学当量与中性盐中的金属化学当量之比。在正常盐或中性盐中,金属比是1,并且在高碱性盐中,MR大于1。它们通常被称为高碱性、高度碱性或超碱性盐,并且可为有机硫酸、羧酸或酚类的盐。

[0061] 高碱性清净剂具有大于225mg KOH/克的TBN,或作为进一步的例子,约250mg KOH/克或更大的TBN、或约300mg KOH/克或更大的TBN、或约350mg KOH/克或更大的TBN、或约375mg KOH/克或大的TBN、或约400mg KOH/克或更大的TBN。

[0062] 合适的高碱性清净剂的例子包括但不限于高碱性苯酚钙、高碱性含硫苯酚钙、高碱性硫酸钙、高碱性杯芳烃酸钙、高碱性salixarate钙、高碱性水杨酸钙、高碱性羧酸钙、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、高碱性钙硫偶联的烷基酚化合物、高碱性亚甲基桥连的苯酚钙、高碱性苯酚镁、高碱性含镁硫的苯酚盐、高碱性磺酸镁、高碱性杯芳烃酸镁、高碱性salixarate镁、高碱性水杨酸镁、高碱性镁羧酸、高碱性镁磷酸、高碱性镁单-和/或二-硫代磷酸、高碱性烷基酚镁、高碱性镁硫偶联的烷基酚化合物或高碱性亚甲基桥联的苯酚镁。

[0063] 高碱性清净剂可具有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。

[0064] 本发明的组合物和方法中采用的添加剂组合物包括TBN大于225mgKOH/克的至少一种高碱性含钙清净剂。

[0065] 高碱性含钙清净剂可选自高碱性磺酸钙清净剂、高碱性苯酚钙清净剂和高碱性水杨酸钙清净剂。在某些实施例中,高碱性清净剂是一种或多种含钙清净剂,优选地高碱性清净剂是磺酸钙清净剂、苯酚钙清净剂或其组合。在某些实施例中,高碱性清净剂是磺酸钙。在某些实施例中,润滑组合物不含来自含镁化合物的镁。

[0066] 包含添加剂组合物的本公开内容的润滑油组合物具有基于润滑油组合物的总重量,范围为按重量计大于900ppm至按重量计小于2400ppm的来自高碱性含钙清净剂的总钙量。作为进一步例子,一种或多种高碱性钙清净剂可以对最终流体提供约900至约2000ppm钙的量存在。作为进一步例子,一种或多种高碱性钙清净剂可以对成品流体提供约900至约2400ppm钙、或约900至约1800ppm钙、或约1100至1600ppm钙、或约1200至1500ppm钙的量存在。

[0067] 具有高达175mg KOH/g或高达150mg KOH/g的TBN的低碱性/中性含钙清净剂可任选地包括在某些实施例中。任选的低碱性/中性含钙清净剂可选自磺酸钙清净剂、苯酚钙清净剂和水杨酸钙清净剂。在一些实施例中,低碱性/中性清净剂是含钙清净剂或含钙清净剂的混合物。在一些实施例中,低碱性/中性清净剂是磺酸钙清净剂或苯酚钙清净剂。

[0068] 在一些实施例中,润滑油组合物中不包括低碱性/中性含钙清净剂。在其他实施例中,基于润滑油组合物的总重量,低碱性/中性含钙清净剂占至少0.2重量%。在一些实施例中,至少0.4重量%、或至少0.6重量%、或至少0.8重量%、或至少1.0重量%、或至少1.2重量%、或至少2.0重量%的总润滑油组合物是低碱性/中性含钙清净剂。

[0069] 在其中使用低碱性/中性含钙清净剂的某些实施例中,基于润滑油组合物的总重量,低碱性/中性含钙清净剂对润滑油组合物提供按重量计约50至约1000ppm的钙。在一些实施例中,基于润滑油组合物的总重量,低碱性/中性含钙清净剂对润滑油组合物提供按重

量计75至小于800ppm、或100至600ppm、或125至500ppm的钙。

[0070] 高碱性含钙清净剂可为高碱性磺酸钙清净剂。高碱性含钙清净剂可任选地排除高碱性水杨酸钙清净剂。润滑油可任选地排除任何含镁清净剂或不含镁。在本公开内容的任何实施例中,基于润滑油组合物的总重量,润滑组合物中的钠量可限制为不超过150ppm的钠。

[0071] 二烷基二硫代磷酸锌

[0072] 本文的润滑油组合物还包含一种或多种二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。ZDDP以基于润滑油组合物的总重量约0.01重量%至约15重量%、或约0.01重量%至约10重量%、或约0.05重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约3重量%的量存在于润滑油组合物中。

[0073] ZDDP化合物可包含衍生自伯醇、仲醇或伯醇和仲醇的组合物。本文所述的润滑油组合物包含至少一种ZDDP,其中至少一部分ZDDP衍生自仲醇,并且其中ZDDP化合物中大于20%的总烷基衍生自仲醇。当与含有仅衍生自伯醇的ZDDP的相同润滑油组合物相比时,使用衍生自约20:100至约100:0的仲醇/伯醇的摩尔比的一种或多种ZDDP化合物出乎意料地降低了LSPI比,并且出乎意料地减少了LSPI事件。用于制备润滑油组合物中的ZDDP的仲醇/伯醇的摩尔比为约20:100至约100:0、或约25:100至约100:0、或约35:100至约100:0、或约40:100至约100:0、或约50:50至约100:0、或约25:100至约75:25、或约35:100至约60:40。因此,ZDDP化合物中大于20%至100%的总烷基为仲烷基,或ZDDP化合物中25-100%的烷基为仲烷基,或35-100%为仲烷基,或40-100%为仲烷基,或50-100%为仲烷基,或25-75%为仲烷基,或35-60%为仲烷基。

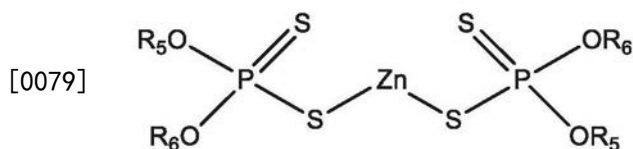
[0074] ZDDP可具有约1:0.8至约1:1.7的P:Zn比。在一些实施例中,添加剂组合物包含至少两种不同的二烷基二硫代磷酸锌盐。二烷基二硫代磷酸锌盐上的两个烷基可相同或不同。

[0075] 在一些实施例中,至少一种二烷基二硫代磷酸锌盐的100摩尔百分比的烷基可衍生自仲醇基团。在一些实施例中,提供了所有伯醇二烷基二硫代磷酸锌盐和所有仲醇二烷基二硫代磷酸锌盐的混合物。

[0076] 适合于生产二烷基二硫代磷酸锌盐的醇可为伯醇、仲醇或伯醇和仲醇的混合物。在一个实施例中,添加剂包包含衍生自包含伯烷基的醇的一种二烷基二硫代磷酸锌盐和衍生自包含仲烷基的醇的另一种二烷基二硫代磷酸锌盐。在另一个实施例中,二烷基二硫代磷酸锌盐衍生自至少两种仲醇。醇可含有支链、环状或直链中的任一种。

[0077] 在一些实施例中,至少一种二烷基二硫代磷酸锌盐的烷基可衍生自伯和仲醇的混合物。醇混合物可具有20:100至约100:0、或约25:100至约100:0、或约35:100至约90:10、或约40:100至约80:20、或约40:60至约60:40、或约50:50的仲醇/伯醇的摩尔比。

[0078] 至少一种二烷基二硫代磷酸锌盐可为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,并且可由下式表示:



[0080] 其中 R_5 和 R_6 可为含有1至18个碳原子、或2至12个碳原子、或2至8个碳原子的相同或

不同的烷基,并且包括部分例如烷基和环烷基部分。因此,这些部分可为例如乙基、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、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、环己基或甲基环戊基。

[0081] ZDDP化合物的碳原子总数/摩尔磷的平均数可通过将用于制备ZDDP化合物的醇提供给ZDDP化合物的四个烷基 R_5 和 R_6 中的碳原子总和除以2来计算。例如,对于单一的ZDDP化合物,如果 R_5 是 C_3 烷基并且 R_6 是 C_6 烷基,则碳原子总数是 $3+3+6+6=18$ 。将这除以2摩尔磷/摩尔ZDDP给出每摩尔磷的碳原子的平均总数9。

[0082] 含有一种或多种ZDDP化合物的组合物的每摩尔磷的碳原子的平均总数(ATCP)可根据下式由用于制备ZDDP化合物的醇来计算:

[0083] $ATCP = 2 * [(\text{醇1的摩尔}\% * \text{醇1中的C碳原子}\#) + (\text{醇2的摩尔}\% * \text{醇2中的C碳原子}\#) + (\text{醇3的摩尔}\% * \text{醇3中的C碳原子}\#) + \dots \text{等}]$

[0084] 其中醇1、醇2和醇3各自表示用于制备ZDDP化合物的不同醇,并且摩尔%是用于制备ZDDP化合物的反应混合物中存在的每种醇的摩尔百分比。“等”指示如果超过三种的醇用于制备ZDDP化合物,则可将该式扩展为包括反应混合物中存在的每种醇。

[0085] ZDDP中的 R_5 和 R_6 中碳原子的平均总数大于10个碳原子/摩尔磷,并且在一个实施例中在大于10至约20个碳原子/摩尔磷的范围内,并且在一个实施例中在大于10至约15个碳原子/摩尔磷的范围内,并且在一个实施例中在约12至约15个碳原子/摩尔磷的范围内,并且在一个实施例中约12个碳原子/摩尔磷。

[0086] 二烷基二硫代磷酸锌盐可根据已知技术制备,首先通过一种或多种醇的反应形成二烷基二硫代磷酸(DDPA),然后用锌化合物中和所形成的DDPA。为了制备锌盐,可使用任何碱性或中性锌化合物,但最一般采用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。组分(i)的二烷基二硫代磷酸锌可用方法例如一般在美国专利号7,368,596中所述的方法进行制备。

[0087] 在一些实施例中,至少一种二烷基二硫代磷酸锌盐可以基于润滑油组合物的总重量,足以提供约100至约1000ppm磷、或约200至约1000ppm磷、或约300ppm至约900ppm磷、或约400ppm至约800ppm磷、或约550ppm至约700ppm磷的量存在于润滑油中。

[0088] 基础油

[0089] 用于本文的润滑油组合物中的基础油可选自如美国石油学会(American Petroleum Institute)(API)基础油互换性指南中指定的I-V类中的任何基础油。五个基础油类别如下:

[0090] 表1

[0091]	基础油种类	硫(%)		饱和度(%)	粘度指数
	I 类	> 0.03	和/或	<90	80 至 120
	II 类	≤0.03	和	≥90	80 至 120
	III 类	≤0.03	和	≥90	≥120
	IV 类	所有聚 α 烯烃 (PAO)			
	V 类	I、II、III 或 IV 类中不包括的所有其他			

[0092] I、II和III类是矿物油工艺原料。IV类基础油含有真正的合成分子物种,其通过烯属不饱和烃的聚合而生产。许多V类基础油也是真正的合成产品,并且可包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、烷基化的芳族化合物、聚磷酸酯、聚乙烯醚和/或聚苯醚等等,但也可天然存在的油,例如植物油。应该指出,虽然III类基础油衍生自矿物油,但这些流体经历的严格加工促使其物理性质与一些真正的合成物如PAO非常相似。因此,衍生自III类基础油的油在工业中可被称为合成流体。

[0093] 所公开的润滑油组合物中使用的基础油可为矿物油、动物油、植物油、合成油或其混合物。合适的油可衍生自加氢裂化、氢化、加氢精炼、未精炼的、精炼的和再精炼的油及其混合物。

[0094] 未精炼的油是衍生自天然、矿物或合成源的那些,没有或几乎没有进一步的纯化处理。精炼的油与未精炼的油类似,除了它们已在一个或多个纯化步骤中进行处理之外,所述纯化步骤可导致一种或多种性质的改进。合适的纯化技术的例子是溶剂提取、二次蒸馏、酸或碱提取、过滤、渗滤等等。精炼至可食用品质的油可能是有用的或可能是没用的。食用油也可被称为白油。在一些实施例中,润滑油组合物不含可食用油或白油。

[0095] 再精炼的油也被称为回收油或再加工的油。这些油类似于使用相同或类似方法的精炼油获得。通常,这些油通过旨在去除废添加剂和油分解产物的技术进行另外加工。

[0096] 矿物油可包括通过钻探或者从植物和动物获得的油或其任何混合物。例如,这样的油可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溶剂处理或酸处理的链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类型的矿物润滑油。需要时,这种油可被部分或完全氢化。来自煤炭或页岩的油也可能是有用的。

[0097] 有用的合成润滑油可包括烃油如聚合的、低聚的或互聚的烯烃(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),这种材料通常被称为α-烯烃及其混合物;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、烷基化的聚苯);二苯基烷烃、烷基化的二苯基烷烃、烷基化的二苯基醚和烷基化的二苯基硫醚及其衍生物、类似物和同系物或其混合物。聚α烯烃通常是氢化材料。

[0098] 其他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。合成油可通过费-托反应来生产,并且通常可

为加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施例中，油可通过费-托气体至液体合成程序以及其他气体至液体油来制备。

[0099] 包括在润滑组合物中的大于50重量%的基础油可选自I类、II类、III类、IV类、V类以及前述两种或更多种的组合，并且其中大于50重量%的基础油不同于源于在组合物中提供添加剂组分或粘度指数改进剂的基础油。在另一个实施例中，包括在润滑组合物中的大于50重量%的基础油可选自II类、III类、IV类和V类以及前述两种或更多种的组合，并且其中大于50重量%的基础油不同于源于在组合物中提供添加剂组分或粘度指数改进剂的稀释油。在某些实施例中，润滑油组合物包含单独或组合的小于10重量%的IV类和V类油。在某些实施例中，润滑油组合物包含小于5重量%的V类油。在其他实施例中，润滑油组合物不包含任何VI类油，并且在其他某些实施例中，润滑油组合物不包含任何V类油。在某些实施例中，大于50%的基础油仅为III类基础油。

[0100] 存在的具有润滑粘度的油量可为在从100重量%中减去包括粘度指数改进剂和/或倾点下降剂和/或其他顶部处理添加剂在内的性能添加剂的量总和之后剩余的余量。例如，可存在于成品流体中的具有润滑粘度的油可为主要量，例如大于约50重量%、大于约60重量%、大于约70重量%、大于约80重量%、大于约85重量%、或大于约90重量%。

[0101] 润滑油组合物可包含不超过10重量%的IV类基础油、V类基础油或其组合。在每个前述实施例中，润滑油组合物包含小于5重量%的V类基础油。润滑油组合物不包含任何IV类基础油。润滑油组合物不包含任何V类基础油。

[0102] 润滑油组合物还可包括选自下文所示的各种添加剂的一种或多种任选组分。

[0103] 抗氧化剂

[0104] 本文的润滑油组合物还可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且包括例如酚盐、酚盐硫化物、硫化烯烃、磷硫化萘烯、硫化酯、芳香胺、烷基化的二苯胺（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、烷基化的苯基- α -萘胺、受阻非芳香胺、酚、受阻酚、油溶性钼化合物、大分子抗氧化剂或其混合物。抗氧化剂化合物可单独或组合使用。

[0105] 受阻酚抗氧化剂可含有仲丁基和/或叔丁基作为空间位阻基团。酚基团还可被连接到第二芳族基团的烃基和/或桥连基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的例子包括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。在一个实施例中，受阻酚抗氧化剂可为酯，并且可包括例如可得自BASF的IRGANOX™ 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，其中烷基可含有约1至约18、或约2至约12、或约2至约8、或约2至约6、或约4个碳原子。另一种商购可得的受阻酚抗氧化剂可为酯，并且可包括可得自Albemarle Corporation的ETHANOX™ 4716。

[0106] 有用的抗氧化剂可包括二芳基胺和高分子量酚。在一个实施例中，润滑油组合物可含有二芳基胺和高分子量酚的混合物，使得每种抗氧化剂可以基于润滑油组合物的最终重量足以提供按重量计高达约5%的量存在。在一个实施例中，基于润滑油组合物的最终重量，抗氧化剂可为约0.3至约1.5%二芳基胺和约0.4至约2.5%高分子量酚的混合物。

[0107] 可硫化以形成硫化烯烃的合适烯烃的例子包括丙烯、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，十六烯、十七烯、十八烯、十九烯、二十烯或其混合物及其二聚体、三聚体和四聚体是尤其有用的烯烃。可替代地，烯烃可为二烯例如1,3-丁二烯和不饱和酯例如丙烯酸丁酯的Diels-Alder加合物。

[0108] 另一类硫化烯烃包括硫化脂肪酸及其酯。脂肪酸通常得自植物油或动物油，并且通常含有约4至约22个碳原子。合适的脂肪酸及其酯的例子包括甘油三酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或其混合物。通常，脂肪酸从猪油、妥尔油、花生油、大豆油、棉籽油、葵花籽油或其混合物获得。脂肪酸和/或酯可与烯烃例如 α -烯烃混合。

[0109] 一种或多种抗氧化剂可以润滑油组合物约0重量%至约20重量%、或约0.1重量%至约10重量%、或约1重量%至约5重量%的范围存在。

[0110] 抗磨剂

[0111] 除ZDDP之外，本文的润滑油组合物还可任选地包含一种或多种抗磨剂。合适的另外抗磨剂的例子包括但不限于硫代磷酸金属盐；二烷基二硫代磷酸金属盐；磷酸酯或其盐；一种或多种磷酸酯；亚磷酸盐；含磷酸酯、醚或酰胺；硫化烯烃；含硫代氨基甲酸酯的化合物，包括硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶合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；及其混合物。合适的抗磨剂可为二硫代氨基甲酸钼。含磷抗磨剂在欧洲专利612839中更全面地描述。二烷基二硫代磷酸盐中的金属可为碱金属、碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。有用的抗磨剂可为二烷基硫代磷酸锌。

[0112] 合适的抗磨剂的其他例子包括钛化合物、酒石酸盐、酒石酰亚胺(tartrimide)、磷化合物的油性胺盐、硫化烯烃、亚磷酸酯(如亚磷酸二丁酯)、膦酸盐、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。酒石酸盐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。

[0113] 另外的抗磨剂可以包括约0重量%至约15重量%、或约0.01重量%至约10重量%、或约0.05重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约3重量%的润滑油组合物的范围存在。

[0114] 含硼化合物

[0115] 本文的润滑油组合物可任选地含有一种或多种含硼化合物。

[0116] 含硼化合物的例子包括硼酸酯、硼酸化脂肪胺、硼酸化环氧化物、硼酸化清净剂和硼酸化分散剂如硼酸化琥珀酰亚胺分散剂，如美国专利号5,883,057中所公开的。

[0117] 如果存在的话，含硼化合物可以足够的量使用，以提供高达润滑油组合物的约8重量%、约0.01重量%至约7重量%、约0.05重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约3重量%。

[0118] 另外的清净剂

[0119] 本文的润滑油组合物可任选地含有一种或多种低碱性/中性清净剂。低碱性/中性清净剂具有高达175mg KOH/g或高达150mg KOH/g的TBN。低碱性/中性清净剂可包括含钙清净剂。低碱性中性含钙清净剂可选自磺酸钙清净剂、苯酚钙清净剂和水杨酸钙清净剂。在一些实施例中，低碱性/中性清净剂是含钙清净剂或含钙清净剂的混合物。在一些实施例中，低碱性/中性清净剂是磺酸钙清净剂或苯酚钙清净剂。

[0120] 如果存在的话，低碱性/中性清净剂可包含至少0.2重量%的润滑油组合物。在一些实施例中，至少0.4重量%、或至少0.6重量%、或至少0.8重量%、或至少1.0重量%、或至

少1.2重量%、或至少2.0重量%的润滑油组合物是低碱性/中性清净剂,其可任选地是低碱性/中性含钙清净剂。

[0121] 在某些实施例中,基于润滑油组合物的总重量,一种或多种低碱性/中性含钙清净剂对润滑油组合物提供按重量计约50至约1000ppm的钙。在一些实施例中,基于润滑油组合物的总重量,一种或多种低碱性/中性含钙清净剂对润滑油组合物提供按重量计75至小于800ppm、或100至600ppm、或125至500ppm的钙。

[0122] 分散剂

[0123] 润滑油组合物可任选地还包含一种或多种分散剂或其混合物。分散剂通常称为无灰型分散剂,因为在混入润滑油组合物之前,它们不含有形成灰分的金属,并且当加入到润滑剂中时,它们通常不贡献任何灰分。无灰型分散剂的特征在于附接至相对高分子量的烃链的极性基团。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例子包括聚异丁烯琥珀酰亚胺,其中聚异丁烯取代基的数量平均分子量在约350至约50,000、或至约5,000、或至约3,000的范围内。琥珀酰亚胺分散剂及其制备公开于例如美国专利号7,897,696或美国专利号4,234,435中。聚烯烃可由含有约2至约16、或约2至约8、或约2至约6个碳原子的可聚合单体制备。琥珀酰亚胺分散剂通常是由多胺通常为聚(亚乙基胺)形成的酰亚胺。

[0124] 在一个实施例中,本公开内容还包含衍生自聚异丁烯的至少一种聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂,所述聚异丁烯具有在约350至约50,000、或至约5,000、或至约3,000范围内的数量平均分子量。聚异丁烯琥珀酰亚胺可单独使用或与其他分散剂组合使用。

[0125] 在一些实施例中,当包括时,聚异丁烯可具有大于50摩尔%、大于60摩尔%、大于70摩尔%、大于80摩尔%或大于90摩尔%的末端双键含量。这样的PIB也被称为高反应性PIB(“HR-PIB”)。具有范围为约800至约5000的数量平均分子量的HR-PIB适用于本公开内容的实施例中。常规PIB通常具有小于50摩尔%、小于40摩尔%、小于30摩尔%、小于20摩尔%、或小于10摩尔%的末端双键含量。

[0126] 具有范围为约900至约3000的数量平均分子量的HR-PIB可能是合适的。这种HR-PIB是商购可得的,或者可通过在非氯化催化剂如三氟化硼的存在下的异丁烯聚合来合成,如给予Boerzel等人的美国专利号4,152,499和给予Gateau等人的美国专利号5,739,355中所述。当用于上述热烯反应时,由于反应性增加,HR-PIB可导致反应中更高的转化率以及更低量的沉积物形成。美国专利号7,897,696中描述了合适的方法。

[0127] 在一个实施例中,本公开内容还包含衍生自聚异丁烯琥珀酸酐(“PIBSA”)的至少一种分散剂。PIBSA可具有约1.0至约2.0个琥珀酸部分/聚合物的平均值。

[0128] 烯基或烷基琥珀酸酐的%活性物可使用色谱技术进行测定。这种方法在美国专利号5,334,321中的第5和6栏中描述。

[0129] 聚烯烃的转化百分比使用美国专利号5,334,321中的第5和6栏中的等式由%活性物进行计算。

[0130] 除非另有说明,否则所有百分比都以重量百分比计,并且所有分子量都是数量平均分子量。

[0131] 在一个实施例中,分散剂可衍生自聚 α 烯烃(PAO)琥珀酸酐。

[0132] 在一个实施例中,分散剂可衍生自烯烃马来酸酐共聚物。作为例子,分散剂可被描

述为聚-PIBSA。

[0133] 在一个实施例中,分散剂可衍生自接枝到乙烯-丙烯共聚物的酸酐。

[0134] 一类合适的分散剂可为曼尼希碱。曼尼希碱是通过较高分子量的烷基取代的苯酚、聚亚烷基多胺和醛如甲醛的缩合形成的材料。曼尼希碱在美国专利号3,634,515中更详细地描述。

[0135] 适合类别的分散剂可为高分子量的酯或半酯酰胺。

[0136] 合适的分散剂还可通过常规方法通过与各种试剂中的任一种反应进行后处理。其中有硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物、碳酸酯、环状碳酸酯、位阻酚酯和磷化合物。US 7,645,726;US 7,214,649;和US 8,048,831以引用的方式全文并入本文。

[0137] 除碳酸盐和硼酸后处理之外,两种化合物都可进行后处理,或进一步后处理,使用设计为改进或赋予不同性质的各种后处理。这样的后处理包括在美国专利号5,241,003的第27-29栏中概括的那些,所述美国专利以引用的方式在此并入。这样的处理包括用以下处理:

[0138] 无机磷酸或无水物(例如美国专利号3,403,102和4,648,980);

[0139] 有机磷化合物(例如美国专利3,502,677);

[0140] 五硫化磷;

[0141] 如上文已提到的硼化合物(例如美国专利号3,178,663和4,652,387);

[0142] 羧酸、多元羧酸、酸酐和/或酰卤(例如美国专利号3,708,522和4,948,386);

[0143] 环氧化物、聚环氧化物或硫代氧化物(例如美国专利号3,859,318和5,026,495);

[0144] 醛或酮(例如美国专利号3,458,530);

[0145] 二硫化碳(例如美国专利号3,256,185);

[0146] 缩水甘油(例如美国专利号4,617,137);

[0147] 脲、硫脲或胍(例如美国专利号3,312,619;3,865,813;英国专利GB 1,065,595);

[0148] 有机磺酸(例如美国专利号3,189,544和英国专利GB 2,140,811);

[0149] 烯基氰化物(例如美国专利号3,278,550和3,366,569);

[0150] 双烯酮(例如美国专利号3,546,243);

[0151] 二异氰酸酯(例如美国专利号3,573,205);

[0152] 烷烃磺酸内酯(例如美国专利号3,749,695);

[0153] 1,3-二羰基化合物(例如美国专利号4,579,675);

[0154] 烷氧基化的醇或酚的硫酸盐(例如美国专利号3,954,639);

[0155] 环内酯(例如,美国专利号4,617,138;4,645,515;4,668,246;4,963,275;和4,971,711);

[0156] 环状碳酸酯或硫代碳酸酯线型单碳酸酯或聚碳酸酯或氯甲酸酯(例如美国专利号4,612,132;4,647,390;4,648,886;4,670,170);

[0157] 含氮羧酸(例如美国专利号4,971,598和英国专利GB 2,140,811);

[0158] 羟基被保护的氯二羰基氧化合物(例如美国专利号4,614,522);

[0159] 内酰胺、硫代内酰胺、硫代内酯或二硫代内酯(例如美国专利号4,614,603和4,666,460);

- [0160] 环状碳酸酯或硫代碳酸酯、线型单碳酸酯或聚碳酸酯或氯甲酸酯(例如美国专利号4,612,132;4,647,390;4,646,886;和4,670,170);
- [0161] 含氮羧酸(例如美国专利号4,971,598和英国专利GB 2,440,811);
- [0162] 羟基被保护的氯二羰基氧化合物(例如美国专利号4,614,522);
- [0163] 内酰胺、硫代内酰胺、硫代内酯或二硫代内酯(例如美国专利号4,614,603和4,666,460);
- [0164] 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(例如美国专利号4,663,062和4,666,459);
- [0165] 羟基脂族羧酸(例如美国专利号4,482,464;4,521,318;4,713,189);
- [0166] 氧化剂(例如美国专利号4,379,064);
- [0167] 五硫化磷与聚亚烷基多胺的组合(例如美国专利号3,185,647);
- [0168] 羧酸或醛或酮与硫或氯化硫的组合(例如美国专利号3,390,086;3,470,098);
- [0169] 肼和二硫化碳的组合(例如美国专利号3,519,564);
- [0170] 醛和酚的组合(例如美国专利号3,649,229;5,030,249;5,039,307);
- [0171] 醛和二硫代磷酸的O-二酯的组合(例如美国专利号3,865,740);
- [0172] 羟基脂族羧酸和硼酸的组合(例如美国专利号4,554,086);
- [0173] 羟基脂族羧酸,然后为甲醛和苯酚的组合(例如美国专利号4,636,322);
- [0174] 羟基脂族羧酸,然后为脂族二羧酸的组合(例如美国专利号4,663,064);
- [0175] 甲醛与苯酚,然后为乙醇酸的组合(例如美国专利号4,699,724);
- [0176] 羟基脂族羧酸或草酸,然后为二异氰酸酯的组合(例如美国专利号4,713,191);
- [0177] 磷的无机酸或酸酐或其部分或完全硫类似物与硼化合物的组合(例如美国专利号4,857,214);
- [0178] 有机二酸,然后为不饱和脂肪酸,然后为亚硝基芳族胺,随后为硼化合物,然后为羟基化试剂(例如美国专利号4,973,412);
- [0179] 醛和三唑的组合(例如美国专利号4,963,278);
- [0180] 醛和三唑,然后为硼化合物的组合(例如美国专利号4,981,492);
- [0181] 环内酯与硼化合物的组合(例如美国专利号4,963,275和4,971,711)。上述专利全文并入本文。
- [0182] 合适的分散剂的TBN在无油基础上可为约10至约65,如果在含有约50%稀释油的分散剂样品上测量,则TBN与约5至约30TBN可比较。
- [0183] 如果存在的话,分散剂可以足够的量使用,以提供基于润滑油组合物的最终重量高达约20重量%。基于润滑油组合物的最终重量,可使用的分散剂的另一量可为约0.1重量%至约15重量%、或约0.1重量%至约10重量%、或约3重量%至约10重量%、或约1重量%至约6重量%、或约7重量%至约12重量%。在一些实施例中,润滑油组合物利用混合的分散剂体系。可使用单一类型的分散剂或以任何所需比率的两种或更多种类型的分散剂的混合物。
- [0184] 摩擦改进剂
- [0185] 本文的润滑油组合物还可任选地含有一种或多种摩擦改进剂。合适的摩擦改性剂可包含含金属和不含金属的摩擦改进剂,并且可包括但不限于咪唑啉、酰胺、胺、琥珀酰亚

胺、烷氧基化的胺、烷氧基化的醚胺、氧化胺、酰氨基胺、腈、甜菜碱、季胺、亚胺、胺盐、氨基胍、烷醇酰胺、膦酸盐、含金属化合物、甘油酯、硫化脂肪化合物和烯烃、向日葵油、其他天然存在的植物油或动物油、二羧酸酯、多元醇和一种或多种脂族或芳族羧酸的酯或偏酯等等。

[0186] 合适的摩擦改进剂可含有选自直链、支链或芳族烃基或其混合物的烃基，并且可为饱和或不饱和的。烃基可由碳和氢或杂原子例如硫或氧组成。烃基范围可为约12至约25个碳原子。在一些实施例中，摩擦改进剂可为长链脂肪酸酯。在另一个实施例中，长链脂肪酸酯可为单酯或二酯或(三)甘油酯。摩擦改进剂可为长链脂肪酰胺、长链脂肪酯、长链脂肪环氧化物衍生物或长链咪唑啉。

[0187] 其他合适的摩擦改性剂可包括有机、无灰(无金属)、无氮有机摩擦改性剂。这样的摩擦改性剂可包括通过使羧酸和酸酐与链烷醇反应形成的酯，并且一般包括共价键合至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进剂的一个例子一般被称为甘油单油酸酯(GMO)，其可含有油酸的单酯、二酯和三酯。其他合适的摩擦改进剂在美国专利号6,723,685中描述，所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0188] 氨基摩擦改性剂可包括胺或多胺。这样的化合物可具有其为线型、饱和或不饱和的烃基或其混合物，并且可含有约12至约25个碳原子。合适摩擦改性剂的其他例子包括烷氧基化的胺和烷氧基化的醚胺。这样的化合物可具有其为线型、饱和或不饱和的烃基或其混合物。它们可含有约12至约25个碳原子。例子包括乙氧基化的胺和乙氧基化的醚胺。

[0189] 胺和酰胺可像这样使用或者以与硼化合物的加合物或反应产物的形式使用(例如氧化硼、卤化硼、偏硼酸盐、硼酸或者单烷基、二烷基或三烷基硼酸酯)。其他合适的摩擦改进剂在美国专利号6,300,291中描述，所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0190] 摩擦改进剂可任选以例如约0重量%至约10重量%、或约0.01重量%至约8重量%、或约0.1重量%至约4重量%的范围存在。

[0191] 含钼组分

[0192] 本文的润滑油组合物还可任选地含有一种或多种含钼化合物。油溶性钼化合物可具有抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂或其混合物的功能性能。油溶性钼化合物可包括二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代次膦酸钼、钼化合物的胺盐、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼、羧酸钼、钼醇盐、三核有机钼化合物和/或其混合物。硫化钼包括二硫化钼。二硫化钼可为稳定分散体的形式。在一个实施例中，油溶性钼化合物可选自二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐及其混合物。在一个实施例中，油溶性钼化合物可为二硫代氨基甲酸钼。

[0193] 可使用的钼化合物的合适例子包括来自R.T.Vanderbilt Co.,Ltd.以商品名Molyvan 822TM、MolyvanTM A、Molyvan 2000TM和Molyvan 855TM出售的商业材料，以及可得自Adeka Corporation的Sakura-LubeTM S-165、S-200、S-300、S-310G、S-525、S-600、S-700和S-710及其混合物。合适的钼组分在US 5,650,381;US RE 37,363 E1;US RE 38,929 E1;和US RE 40,595 E1中描述，所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0194] 另外，钼化合物可为酸性钼化合物。包括的是钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾以及其他钼酸碱金属盐和其他钼盐，例如钼酸氢钠、MoOCl₄、MoO₂Br₂、Mo₂O₃Cl₆、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。可替代地，该组合物可通过碱性氮化合物的钼/硫络合物提供有钼，如例如美国专利号4,263,152;4,285,822;4,283,295;4,272,387;4,265,773;4,261,843;4,259,

195和4,259,194;以及美国专利公开号2002/0038525中所述的,所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0195] 另一类合适的有机钼化合物是三核钼化合物,例如式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些化合物及其混合物,其中S代表硫,L代表独立选择的具有足够数目碳原子的有机基团的配体,以致使化合物在油中可溶或可分散,n为1至4,k从4到7不等,Q选自中性给电子化合物如水、胺、醇、膦和醚,并且z范围为0到5并且包括非化学计量值。所有配体的有机基团中可存在至少21个总碳原子,例如至少25个、至少30个或至少35个碳原子。另外的合适钼化合物在美国专利号6,723,685中描述,所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0196] 油溶性钼化合物可以足够的量存在,以提供约0.5ppm至约2000ppm、约1ppm至约700ppm、约1ppm至约550ppm、约5ppm至约300ppm、或约20ppm至约250ppm的钼。

[0197] 含钛化合物

[0198] 另一类添加剂包括油溶性钛化合物。油溶性钛化合物可用作抗磨剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂或这些功能中的多于一种。在一个实施例中,油溶性钛化合物可为钛(IV)醇盐。钛醇盐可由一元醇、多元醇或其混合物形成。一元醇盐可具有2至16个、或3至10个碳原子。在一个实施例中,钛醇盐可为异丙醇钛(IV)。在一个实施例中,钛醇盐可为2-乙基己醇钛(IV)。在一个实施例中,钛化合物可为1,2-二醇或多元醇的醇盐。在一个实施例中,1,2-二醇包含甘油的脂肪酸单酯,例如油酸。在一个实施例中,油溶性钛化合物可为羧酸钛。在一个实施例中,羧酸钛(IV)可为新癸酸钛。

[0199] 在一个实施例中,油溶性钛化合物可以一定量存在于润滑油组合物中,以提供按重量计零至约1500ppm的钛、或按重量计约10ppm至500ppm或约25ppm至约150ppm的钛。

[0200] 含过渡金属的化合物

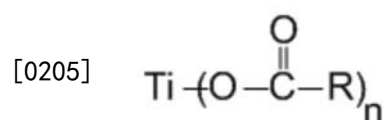
[0201] 在另一个实施例中,油溶性化合物可为含有过渡金属的化合物或准金属。过渡金属可包括但不限于钛、钒、铜、锌、镓、钼、钽、钨等等。合适的准金属包括但不限于硼、硅、锑、碲等等。

[0202] 在一个实施例中,可以范围为约0.8:1至约70:1的Ca/M重量比使用的油溶性化合物是含钛化合物,其中M是如上所述的润滑剂组合物中的总金属。含钛化合物可用作抗磨剂、摩擦改性剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂或这些功能中的多于一种。在可在油溶性材料制备中使用或可用于制备油溶性材料的含钛化合物中,所公开的技术是各种Ti(IV)化合物,例如氧化钛(IV);硫化钛(IV);硝酸钛(IV);钛(IV)醇盐例如甲醇钛、乙醇钛、丙醇钛、异丙醇钛、丁醇钛、2-乙基己醇钛;和其他钛化合物或络合物,包括但不限于苯酸钛;羧酸钛如2-乙基-1,3-己二酸钛(IV)或柠檬酸钛或油酸钛;和(三乙醇胺)异丙醇钛(IV)。在所公开的技术内涵盖的其他形式的钛包括磷酸钛例如二硫代磷酸钛(例如二烷基二硫代磷酸盐)和磺酸钛(例如烷基苯磺酸盐),或一般是钛化合物与各种酸材料反应以形成盐例如油溶性盐的反应产物。钛化合物因此可尤其衍生自有机酸、醇和二元醇等。Ti化合物也可以二聚体或低聚体形式存在,含有Ti--O--Ti结构。这样的钛材料是商购可得的,或者可通过对于本领域技术人员显而易见的适当合成技术容易地制备。它们可在室温下作为固体或液体存在,取决于具体的化合物。它们也可在适当的惰性溶剂中以溶液形式提供。

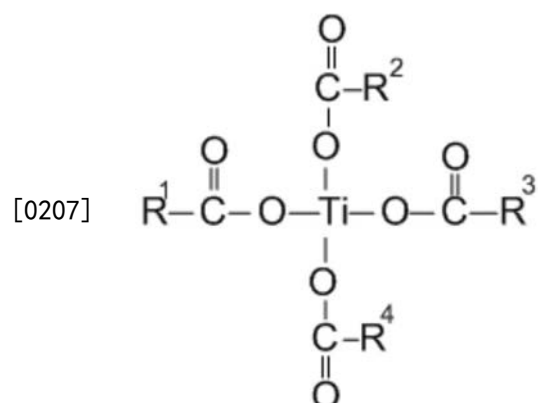
[0203] 在一个实施例中,钛可作为Ti改性的分散剂例如琥珀酰亚胺分散剂供应。这样的材料可通过在钛醇盐和烃基取代的琥珀酸酐例如链烯基-(或烷基)琥珀酸酐之间形成钛混

合酸酐来制备。所得到的钛酸酯-琥珀酸酯中间产物可直接使用,或者它可与许多材料中的任一种反应,例如 (a) 具有游离的、可冷凝的--NH官能团的基于多胺的琥珀酰亚胺/酰胺分散剂; (b) 基于多胺的琥珀酰亚胺/酰胺分散剂,即烯基-(或烷基-)琥珀酸酐和多胺的组分, (c) 通过取代的琥珀酸酐与多元醇、氨基醇、多胺或其混合物的反应制备的含羟基聚酯分散剂。可替代地,钛酸酯-琥珀酸酯中间产物可与其他试剂例如醇、氨基醇、醚醇、聚醚醇或多元醇或脂肪酸反应,并且其产物或者直接用于对润滑剂赋予Ti,或者进一步与如上所述的琥珀分散剂反应。作为例子,可将1份(按摩尔计)钛酸四异丙酯与约2份(按摩尔计)聚异丁烯取代的琥珀酸酐在140-150℃下反应5至6小时,以提供钛改性的分散剂或中间产物。所得到的材料(30g)可进一步与来自聚异丁烯取代的琥珀酸酐的琥珀酰亚胺分散剂和多亚乙基多胺混合物(127克+稀释油)在150℃下反应1.5小时,以产生钛改性的琥珀酰亚胺分散剂。

[0204] 另一种含钛化合物可为钛醇盐和C₆至C₂₅羧酸的反应产物。反应产物可由下式表示:



[0206] 其中n是选自2、3和4的整数,并且R是含有约5至约24个碳原子的烃基,或由下式表示:



[0208] 其中R¹、R²、R³和R⁴各自相同或不同,并且选自含有约5至约25个碳原子的烃基。合适的羧酸可包括但不限于己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、环己烷羧酸、苯乙酸、苯甲酸、新癸酸等等。

[0209] 在一个实施例中,油溶性钛化合物可以一定量存在于润滑油组合物中,以提供按重量计0至约3000ppm的钛、或按重量计25至约1500ppm的钛、或按重量计约35ppm至500ppm或约50ppm至约300ppm的钛。

[0210] 粘度指数改进剂

[0211] 本发明的润滑油组合物还可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,并且合适的例子在美国专利号8,999,905 B2中描述。

[0212] 除粘度指数改进剂之外或代替粘度指数改进剂, 本文的润滑油组合物还可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包括官能化聚烯烃, 例如已用酰化剂(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, 或与胺反应的酯化马来酸酐-苯乙烯共聚物。

[0213] 粘度指数改进剂和/或分散剂粘度指数改进剂的总量可为约0重量%至约20重量%、约0.1重量%至约15重量%、约0.1重量%至约12重量%、或约0.5重量%至约10重量%的润滑油组合物。

[0214] 其他任选的添加剂

[0215] 可选择其他添加剂来执行润滑流体所需的一个或多个功能。此外, 所提到的添加剂中的一种或多种可为多功能的, 并且提供除本文规定的功能之外或除本文规定的功能外的功能。

[0216] 根据本公开内容的润滑油组合物可任选地包含其他性能添加剂。其他性能添加剂可除本公开内容的指定添加剂之外和/或可包含下述中的一种或多种: 金属钝化剂、粘度指数改进剂、无灰TBN增效剂、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、破乳剂、乳化剂、倾点下降剂、密封膨胀剂及其混合物。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。

[0217] 合适的金属钝化剂可包括苯并三唑(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的衍生物; 泡沫抑制剂, 包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯以及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、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物; 倾点下降剂, 包括马来酸酐-苯乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0218] 合适的泡沫抑制剂包括硅基化合物, 例如硅氧烷。

[0219] 合适的倾点下降剂可包括聚甲基丙烯酸甲酯或其混合物。倾点下降剂可以足够的量存在, 以提供基于润滑油组合物的最终重量的约0重量%至约1重量%、约0.01重量%至约0.5重量%、或约0.02重量%至约0.04重量%。

[0220] 合适的防锈剂可为单一化合物或具有抑制黑色金属表面腐蚀性质的化合物的混合物。本文有用的防锈剂的非限制性例子包括油溶性高分子量有机酸, 例如2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山嵛酸和蜡酸以及油溶性多元羧酸包括二聚体和三聚体酸, 例如由妥尔油脂肪酸、油酸和亚油酸生产的那些。其他合适的腐蚀抑制剂包括在约600至约3000的分子量范围内的长链 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琥珀酸, 例如四丙烯基琥珀酸、十四烯基琥珀酸和十六烯基琥珀酸。另一有用类型的酸性腐蚀抑制剂是烯基中具有约8至约24个碳原子的烯基琥珀酸与醇如聚乙二醇的半酯。这种烯基琥珀酸的相应半酰胺也是有用的。有用的防锈剂是高分子量有机酸。在一些实施例中, 发动机油不含防锈剂。

[0221] 如果存在的话, 防锈剂可以足够的量使用, 以提供基于润滑油组合物的最终重量的约0重量%至约5重量%、约0.01重量%至约3重量%、约0.1重量%至约2重量%。

[0222] 一般而言, 合适的曲轴箱润滑剂可包括下表中所列范围的添加剂组分。

[0223] 表2

	组分	重量% (宽)	重量% (通常)
[0224]	分散剂	0.0 – 10%	1.0 – 8.5%
	抗氧化剂	0.0 – 5.0	0.01 – 3.0
	金属清净剂	0.1 – 15.0	0.2 – 8.0
	无灰TBN增效剂	0.0 – 1.0	0.01 – 0.5
	腐蚀抑制剂	0.0 – 5.0	0.0 – 2.0
	二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1 – 6.0	0.1 – 4.0
	无灰胺磷酸盐	0.0 – 3.0	0.0 – 1.5
	消泡剂	0.0 – 5.0	0.001 – 0.15
	抗磨剂	0.0 – 10.0	0.0 – 5.0
	倾点下降剂	0.0 – 5.0	0.01 – 1.5
	粘度指数改进剂	0.0 – 20.00	0.25 – 10.0
	分散剂粘度指数改进剂	0.0-10.0	0.0-5.0
	摩擦改性剂	0.01 – 5.0	0.05-2.0
[0225]	基础油	余量	余量
	合计	100	100

[0226] 上文每种组分的百分比表示基于最终润滑油组合物的重量的每种组分的重量百分比。润滑油组合物的剩余部分由一种或多种基础油组成。

[0227] 在配制本文所述的组合物中使用的添加剂可个别或以各种子组合共混到基础油内。然而,使用添加剂浓缩物(即添加剂加上稀释剂,例如烃溶剂)同时共混所有组分可为合适的。在配制本文所述的组合物中使用的添加剂可个别或以各种子组合共混到基础油内。然而,使用添加剂浓缩物(即添加剂加上稀释剂,例如烃溶剂)同时共混所有组分可为合适的。

[0228] 本公开内容提供了特别配制用作汽车发动机润滑剂的新型润滑油共混物。本公开内容的实施例可提供适合于发动机应用的润滑油,其提供下述特征中的一个或多个的改进:低速提前点火事件、抗氧化性、抗磨性能、防锈性、燃料经济性、耐水性、空气夹带、密封保护、沉积物减少即通过TEOST 33测试和泡沫减少性质。

[0229] 完全配制的润滑剂照常规含有添加剂包,在本文中称为分散剂/抑制剂包或分散剂抑制剂(DI)包,其供应制剂中所需的特征。合适的DI包例如在美国专利号5,204,012和6,034,040中描述。包括在添加剂包中的添加剂类型中可为分散剂、密封膨胀剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、润滑剂、防锈剂、腐蚀抑制剂、破乳剂、粘度指数改进剂等等。这些组分中的几种是本领域技术人员众所周知的,并且一般以常规量与本文所述的添加剂和组合物一起使用。

[0230] 下述实例是本公开内容的方法和组合物的举例说明而非限制。本领域通常遇到并且对于本领域技术人员显而易见的各种条件和参数的其他合适的修改和适应在本公开内容的精神和范围内。本文引用的所有专利和出版物完全以引用的方式全文并入本文。

[0231] 实例

[0232] 制备含有常规添加剂的完全配制的润滑油组合物,并且测量用润滑油组合物润滑的增压内燃机中发生的低速提前点火事件。每种润滑油组合物包含主要量的基础油、基础常规DI包加上粘度指数改进剂,其中所述基础DI包(不包括粘度指数改进剂)提供约按重量计8至12百分比的润滑油组合物。基础DI包含有常规量的分散剂、抗磨添加剂、消泡剂和抗氧化剂,如下表3中提供的。具体地,基础DI包含有琥珀酰亚胺分散剂、硼酸化琥珀酰亚胺分散剂、其量对润滑油组合物输送约80ppm钼的含钼化合物、有机摩擦改性剂、抗氧化剂和抗磨剂(除非另有说明)。基础DI包还与约5至约10重量%的粘度指数改进剂共混。I类基础油用作用于粘度指数改进剂的稀释油。主要量的基础油(约78至约87重量%)是III类。在下表中和实例的讨论中指定了变化的组分。列出的所有值都作为润滑油组合物(即活性成分加上稀释油,如果存在的话)中组分的重量百分比陈述,除非另有说明。

[0233] 表3-基础DI包组合物

[0234]

组分	重量%
抗氧化剂	0.5至2.5
抗磨剂,包括二烷基二硫代磷酸锌*	0.0
消泡剂	0.001至0.01
清净剂	0.2至8.0
分散剂	2.0至6.0
含金属的摩擦改进剂	0.05至1.25
不含金属的摩擦改进剂	0.01至0.5
倾点下降剂	0.05至0.5
加工油	0.25至1.0

[0235] *抗磨剂和ZDDP含量在下述实验中是变化的,因此对于表3中所示的基础制剂的目的,抗磨剂量设定为零。

[0236] 在GM 2.0升,4缸Ecotec涡轮增压汽油直喷式(TGDi)发动机中测量低速提前点火(LSPI)事件。一个完整的LSPI点火发动机测试由4个测试周期组成。在单个测试周期内,重复两个操作阶段或分段以便生成LSPI事件。在阶段A,当LSPI最有可能发生时,发动机在约2000rpm和约18,000kPa制动平均有效压力(BMEP)下运转。在阶段B,当LSPI不太可能发生时,发动机在约1500rpm和约17,000kPa BMEP下运转。对于每个阶段,数据收集超过25000个发动机循环。测试周期的结构如下:阶段A-阶段A-阶段B-阶段B-阶段A-阶段A。每个阶段由空闲期分开。因为LSPI在阶段A期间是统计上显著的,所以在本实例中考虑的LSPI事件数据仅包括在阶段A运转期间生成的LSPI。因此,对于一个完整的LSPI点火发动机测试,数据通常经过总共16个阶段生成,并且用于评估比较油和本发明油的性能。

[0237] 通过监测峰值汽缸压力(PP)并且当燃烧室中2%的可燃材料燃烧时(MFB02)确定LSPI事件。对于每个汽缸和每个阶段计算峰值汽缸压力的阈值,并且通常为65,000至85,000kPa。对于每个汽缸和每个阶段计算MFB02的阈值,并且通常范围为约3.0至约7.5上止点后(ATDC)曲柄角度(CAD)。当在单个发动机循环中超过PP和MFB02两个阈值时记录LSPI。LSPI事件可以多种方式报告。为了消除涉及每个发动机循环的报告计数的不确定性,当不同的点火发动机测试可用不同数目的发动机循环进行时,比较油和本发明油的相对LSPI事

件被报告为“LSPI比”。以这种方式，清晰地证实了相对于某些标准响应的改进。

[0238] 所有的参考油都是符合所以ILSAC GF-5性能要求的商购可得的发动机油。

[0239] 在下述实例中，LSPI比被报告为测试油的LSPI事件相对于参考油“R-1”的LSPI事件的比率。R-1是用碱性DI包和高碱性钙清净剂配制的润滑油组合物，高碱性钙清净剂量对润滑油组合物提供按重量计约2400ppm的Ca。R-1还含有其量足以对润滑油组合物提供约80ppm钼的不含硫的钼/胺络合物。

[0240] 当相对于R-1存在LSPI事件中的大于50%减少(小于0.5的LSPI比)时，认识到LSPI中相当大的改进。当存在LSPI事件中的大于70%减少(小于0.3的LSPI比)时，认识到LSPI中的进一步改进，当存在LSPI事件中的大于75%减少(小于0.25的LSPI比)时，认识到LSPI中的进一步改进，并且当相对于R-1存在LSPI事件中的大于80%减少(小于0.2的LSPI比)时，认识到LSPI中的进一步改进，并且当相对于R-1存在LSPI事件中的大于90%减少(小于0.1的LSPI比)时，认识到LSPI中的进一步改进。R-1参考油的LSPI比因此被认为是1.00。

[0241] 用碱性制剂测试高碱性钙清净剂和各种不同的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)的组合。具体地，醇的类型(伯醇/仲醇)是变化的，以确定其对LSPI的作用。

[0242] 包括商品油R-1作为参考油，以证实当前技术水平。参考油R-1由约80.7重量%的III类基础油、12.1重量%的可得自Afton Chemical Corporation的 HiTEC® 11150 PCMO添加剂包和7.2重量%的35 SSI乙烯/丙烯共聚物粘度指数改进剂进行配制。

HiTEC® 11150客车机油添加剂包是API SN、ILSAC-GF-5和ACEAA5/B5合格的DI包。R-1还显示出下述性质和部分元素分析：

[0243] 表4-参考油R-1

[0244]

10.9	在100℃下的运动粘度 (mm ² /秒)
3.3	TBS, APPARENT_VISCOSITY, cPa
2438	钙 (ppmw)
<10	镁 (ppmw)
80	钼 (ppmw)
772	磷 (ppmw)
855	锌 (ppmw)
9.0	总碱值ASTM D-2896 (mg KOH/g)
165	粘度指数

[0245] 在下文实例中，评价了通过包括衍生自不同比率的伯醇和仲醇的ZDDP化合物引起的对LSPI比的影响。在所有下述组合物中，不含硫的钼/胺络合物以一定量使用，以在润滑油组合物中提供按重量计约80ppm的钼。比较实例C-1含有与R-1相同的制剂，但含有少量的高碱性钙清净剂。高碱性钙清净剂在制剂C-1中以一定量包括，以对润滑油组合物提供按重量计约1600ppm的Ca。另外，制剂C-1含有仅衍生自伯醇的ZDDP。使用相同的发动机测试比较制剂C-1以及实例组合物I-1和I-2中的每一个，使得可作出直接的性能比较。

[0246] R-1是一种商业油，并且被包括以证实当前技术水平。R-1满足ILSACGF-5的所有性能要求。设计比较实例C-1以显示仅衍生自伯醇的ZDDP对LSPI比的作用。制剂I-1含有仅衍生自仲醇的ZDDP化合物。制剂I-2含有衍生自伯醇和仲醇两者并且具有50:50的伯醇和仲醇

之比的ZDDP化合物,以递送至润滑油组合物的按重量计的磷含量显示。润滑油组合物的每种组分的具体浓度显示于表5中。结果也包括在表5中,并且显示了来自ZDDP化合物的Zn和P贡献:

[0247] 表5

[0248]		R-1	C-1	I-1	I-2
	LSPI比	1.00	0.263	0.071	0.115
	Ca ppmw	2400	1600	1600	1600
	Mo ppmw	80	80	80	80
	Zn ppmw	855	833	891	883
	P (tot) ppmw	770	780	780	780
	ZDDP伯醇/仲醇的比率	*	100/0	0/100	50/50
	碳原子的平均总数/摩尔P	12.7	16	12	14

[0249] *R-1含有衍生自伯醇和仲醇的混合物的ZDDP

[0250] 在表5中,与参考油R-1相比,制剂C-1显示在润滑油组合物中使用显著减少量的钙降低LSPI比。制剂C-1采用仅衍生自伯醇的ZDDP。制剂I-1和I-2显示,与如比较实例C-1中使用仅衍生自伯醇的ZDDP相比(而所有其他组分维持在相同水平下),增加用于制备ZDDP化合物的仲醇/伯醇的比率导致LSPI比显著更大的降低。制剂C-1和I-2的比较还显示,随着ZDDP中仲醇/伯醇的比率增加,LSPI比下降。表5显示,具有衍生自至少一部分仲醇的ZDDP化合物的润滑油组合物在减少LSPI比方面比仅衍生自伯醇的ZDDP化合物更有效。

[0251] 在本说明书自始至终的许多地方,已参考了许多美国专利和其他文件。所有这样的引用文献明确地完整地并入本公开内容,如同它在本文中完全阐述一样。

[0252] 考虑到本文公开的实施例的说明和实践,本公开内容的其他实施例对于本领域技术人员将是显而易见的。如说明书和权利要求自始至终使用的,“一个”和/或“一种”可指一个/种或多于一个/种。除非另有说明,否则说明书和权利要求中使用的表示成分数量、性质例如分子量、百分比、比率、反应条件等等的所有数字应理解为在所有情况下都被术语“约”修饰。不管术语“约”是否存在,相应地,除非另有相反指示,否则在说明书和权利要求中所示的数字参数是近似值,它可根据通过本公开内容寻求获得的所需性质而变。最低限度,并且不企图限制对于权利要求范围应用等同原则,每个数字参数应当至少根据所报告的有效数字的数目并且通过应用普通的舍入法进行解释。虽然阐述出本公开内容的宽范围的数字范围和参数为近似值,但在具体实例中列出的数值尽可能精确地给出。然而,任何数值固有地包含由标准差必然引起的某些误差,所述标准差发现于它们各自的测试测量之中。预期说明书和实例仅视为示例性的,而本公开内容的真实范围和精神由所附权利要求指示。

[0253] 前述实施例在实践中易发生相当大的变化。相应地,实施例并不预期限于上文所述的具体范例。相反,前述实施例在所附权利要求的精神和范围内,包括作为法律可用的其等价物。

[0254] 专利权人不预期将任何公开的实施例奉献给公众,并且到任何公开的修改或变更可能不在字面上落入权利要求的范围内的程度,它们在等同原则下被认为是其部分。

[0255] 应理解本文公开的每个组分、化合物、取代基或参数应被解释为公开单独使用或者与本文公开的每个和每一个其他组分、化合物、取代基或参数中的一个或多个组合使用。

[0256] 还应理解本文公开的每个组分、化合物、取代基或参数的每个量/值或量/值的范围应被解释为也与本文公开的任何其他组分、化合物、取代基或参数的每个量/值或量/值的范围组合公开,并且本文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/值的范围的任何组合因此也为了本说明书的目的而彼此组合公开。

[0257] 还应理解本文公开的每个范围应被解释为具有相同数目的有效数字的公开范围内的每个具体值的公开。因此,1-4的范围应被解释为值1、2、3和4的明确公开。

[0258] 还应理解本文公开的每个范围的每个下限应被解释为与本文对于相同组分、化合物、取代基或参数公开的每个范围的每个上限和每个范围内的每个具体值组合公开。因此,本公开内容应被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或每个范围内的每个具体值,或者通过将每个范围的每个上限与每个范围内的每个具体值组合而得到的所有范围的公开。

[0259] 此外,说明书或实例中公开的组分、化合物、取代基或参数的具体量/值应被解释为范围的下限或上限的公开,并且因此可与本专利申请中其他地方对于相同组分、化合物、取代基或参数公开的范围的任何其他下限或上限或具体量/值组合,以形成该组分、化合物、取代基或参数的范围。