(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116710541 A
(43)申请公布日 2023.09.05

(21)申请号 202180083744.2
(22)申请日 2021.11.16
(30)优先权数据
63/118,163 2020.11.25 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/060601 2021.11.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/112899 EN 2022.06.02
(71)申请人 雪佛龙日本有限公司
地址 日本东京
(72)发明人 尾之内久成 田中勲
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 扈娟
(51)Int.Cl.
C10M 169/04(2006.01)
C10N 20/02(2006.01)
C10N 30/14(2006.01)
C10N 30/02(2006.01)
C10N 30/18(2006.01)
C10N 40/25(2006.01)
C10N 30/06(2006.01)
C10N 30/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

润滑油组合物

(57)摘要

一种用于混合动力发动机的润滑油,其包含主要量的具有润滑粘度的油;含硼化合物,其量为润滑油组合物提供50ppm至300ppm的硼;单独地具有通过ASTM D-2896的方法测得的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物,其以为润滑油组合物提供800ppm至1800ppm的钙的量存在;二硫代磷酸锌(ZnDTP),其量为润滑油组合物带来100ppm至800ppm的磷;以及非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(PMA)粘度指数改进剂(VII)。所述含硼化合物包括硼酸化分散剂。所述润滑油组合物的100℃下的KV为6cSt至8.5cSt,所述润滑油组合物的40℃下的KV为25cSt至35cSt,并且所述润滑油组合物的VI大于200。

CN 116710541 A

1.一种用于混合动力发动机的润滑油组合物,其包含:

(a)主要量的具有润滑粘度的油;

(b)硼酸化分散剂,其量为润滑油组合物提供40ppm至400ppm的硼;

(c)单独地具有通过ASTM D-2896的方法测量的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物,其以为所述润滑油组合物提供800ppm至1800ppm的钙的量存在;

(d)二硫代磷酸锌(ZnDTP),其量为所述润滑油组合物带来100ppm至800ppm的磷;和

(e)非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(PMA)粘度指数改进剂(VII),以及

其中所述润滑油组合物的100℃下的KV为6cSt至8.5cSt,所述润滑油组合物的40℃下的KV为25cSt至35cSt,并且所述润滑油组合物的VI大于200。

2.如权利要求所述的润滑油组合物,其进一步包含:

一种或多种含镁清洁剂,其量为所述润滑油组合物提供100ppm至600ppm的镁。

3.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述硼酸化分散剂为硼酸化琥珀酰亚胺分散剂。

4.如权利要求1所述的润滑油组合物,其进一步包含含钼化合物,其量为所述润滑油组合物提供50ppm至1000ppm的钼。

5.如权利要求1所述的润滑油组合物,其进一步包含摩擦调节剂、无灰抗磨损添加剂、抗氧化剂、金属钝化剂、密封溶胀添加剂、泡沫抑制剂或粘度调节剂。

6.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述二硫代磷酸锌为二烷基二硫代磷酸锌。

7.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述具有润滑粘度的油为第III组基础油。

8.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述润滑油的粘度等级为0W-12、0W-16或0W-20。

9.一种润滑混合动力发动机的方法,所述方法包括向所述混合动力发动机提供润滑油,所述润滑油包含:

(a)主要量的具有润滑粘度的油;

(b)硼酸化分散剂,其量为所述润滑油组合物提供40ppm至400ppm的硼;

(c)单独地具有如通过ASTM D-2896的方法测量的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物,其以为所述润滑油组合物提供800ppm至1800ppm的钙的量存在;

(d)二硫代磷酸锌(ZnDTP),其量为所述润滑油组合物提供100ppm至800ppm的磷;

(e)和非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(PMA)粘度指数改进剂(VII),

其中所述润滑油的100℃下的KV为6cSt至8.5cSt,所述润滑油组合物的40℃下的KV为25cSt至35cSt,并且所述润滑油组合物的VI大于200。

10.如权利要求9所述的方法,其中所述润滑油还包含:

一种或多种含镁清洁剂,其量为所述润滑油组合物提供100ppm至600ppm的镁。

11.如权利要求9所述的方法,其中所述硼酸化分散剂为硼酸化琥珀酰亚胺分散剂。

12.如权利要求9所述的方法,其中所述润滑油进一步包含含钼化合物,其量为所述润滑油组合物提供50ppm至1000ppm的钼。

13.如权利要求9所述的方法,其中所述润滑油进一步包含摩擦调节剂、无灰抗磨损添

加剂、抗氧化剂、金属钝化剂、密封溶胀添加剂、泡沫抑制剂或粘度调节剂。

14.如权利要求9所述的方法，其中所述二硫代磷酸锌为二烷基二硫代磷酸锌。

15.如权利要求9所述的方法，其中所述具有润滑粘度的油为第III组基础油。

16.如权利要求9所述的方法，其中所述润滑油的粘度等级为0W-12、0W-16或0W-20。

润滑油组合物

背景技术

[0001] 现代润滑油是按照原始设备制造商通常设定的严格规格配制的。为满足严格的规格，将精心挑选的润滑油添加剂与具有润滑粘度的基础油共混在一起。典型的润滑油组合物可含有例如分散剂、清洁剂、抗氧化剂、磨损抑制剂、锈蚀抑制剂、腐蚀抑制剂、泡沫抑制剂和/或摩擦调节剂。具体应用或用途(例如，混合动力车辆)决定了进入润滑油组合物的添加剂集合。

[0002] 混合动力车辆依赖于两种截然不同的类型的动力技术——内燃发动机和电动机。内燃发动机主要以高速驱动车辆。电动机以低速驱动车辆，并且在需要额外动力时还可以辅助内燃发动机。对于混合动力车辆来说，随着车辆速度的增加，以良好平衡的方式分配来自发动机和电动机的动力是很重要的。

[0003] 混合动力车辆通常以启停系统为特征，其中当车辆停止时发动机停止，而当车辆仅由电动机或制动驱动时发动机燃料系统暂停。因此，油中水和燃料的积累是一个问题，因为发动机不能充分蒸发水和燃料。这会导致形成不稳定的乳液，该乳液对发动机性能产生负面影响并导致发动机部件腐蚀。

[0004] 混合动力车辆和传统机动车辆之间的差异非常明显，以至于传统发动机油不一定针对在混合动力车辆中的使用进行了优化。因此，需要专门为混合动力车辆设计的润滑油组合物。

发明内容

[0005] 在一个方面，本公开提供了一种用于混合动力发动机的润滑油组合物，该润滑油组合物包含：主要量的具有润滑粘度的油；含硼化合物，其量为润滑油组合物提供40ppm至400ppm的硼；单独地具有通过ASTM D-2896的方法测得的基于清洁剂浓缩物的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物，其以为润滑油组合物提供800ppm至1800ppm的钙的量存在；二硫代磷酸锌(ZnDTP)，其量为润滑油组合物提供100至800ppm的磷；以及非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(PMA)粘度指数改进剂(VII)，其中含硼化合物包括硼酸化分散剂，该润滑油组合物在100℃下的运动粘度(KV)为6cSt至8.5cSt，该润滑油组合物在40℃下的KV为25cSt至35cSt，并且该润滑油组合物的粘度指数(VI)大于200。

[0006] 在另一个方面，本发明提供了一种润滑混合动力发动机的方法，该方法包括为混合动力发动机提供润滑油，该润滑油包含：主要量的具有润滑粘度的油；含硼化合物，其量为润滑油组合物提供40ppm至400ppm的硼；单独地具有如通过ASTM D-2896的方法测得的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物，其以为润滑油组合物提供800ppm至1800ppm的钙的量存在；二硫代磷酸锌(ZnDTP)，其量为润滑油组合物提供100至800ppm的磷；以及非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(PMA)粘度指数改进剂(VII)，其中含硼化合物包括硼酸化分散剂，该润滑油组合物在100℃下的KV为6cSt至8.5cSt，该润滑油组合物在40℃下的KV为25cSt至35cSt，并且该润滑油组合物的VI大于

200。

具体实施方式

[0007] 虽然本公开易受各种修改和替代形式的影响，但本文详细描述了其特定实施方案。然而，应当理解，本文对特定实施方案的描述并不旨在将本公开限制于所公开的特定形式，相反，其意图在于涵盖落入如由所附权利要求限定的公开的精神和范围内的所有修改、等同物和替代物。

[0008] 为了便于理解本文公开的主题，下文定义了如本文使用的许多术语、缩写或其他速记。任何未定义的术语、缩写或速记应理解为具有与本申请的提交同时期的技术人员所使用的普通含义。

[0009] 如本文所用，以下术语具有以下含义，除非有相反的明确说明。在本说明书中，以下词语和表述如果使用以及当使用时具有以下给予的含义。

[0010] “主要量”意指超过组合物的50重量%。

[0011] “少量”意指低于组合物的50重量%，其以相对于所陈述添加剂和组合物中存在的所有添加剂的总质量表述，并且被视为一种或多种添加剂的活性成分。

[0012] “活性成分”或“活性物”或“无油”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂材料。

[0013] 除非另有陈述，否则报告的所有百分比均为基于活性成分的重量%(即，不考虑载体或稀释油)。

[0014] 缩写“ppm”意指基于润滑油组合物的总重量的百万分之重量份。

[0015] 根据ASTM D4683确定150℃下的高温高剪切(HTHS)粘度。

[0016] 根据ASTM D445确定100℃(KV_{100})和40℃(KV_{40})下的运动粘度。

[0017] 根据ASTM D2270确定粘度指数(VI)。

[0018] 术语“金属”是指碱金属、碱土金属或它们的混合物。

[0019] 在整个说明书和权利要求书中使用油溶性或油分散性的表述。所谓油溶性或油分散性意指提供期望活性或性能水平所需的量可通过被溶解、被分散或被悬浮在具有润滑粘度的油中来掺入。通常，这意味着至少约0.001重量%的材料可被掺入到润滑油组合物中。对于术语油溶性和油分散性，特别是“稳定可分散性”的进一步讨论，参见美国专利号4,320,019号，其在这方面的相关教导通过引用明确并入本文。

[0020] 如本文所用，术语“硫酸化灰分”是指由润滑油中的清洁剂和金属添加剂产生的不可燃残留物。硫酸化灰分可使用ASTM测试D874确定。

[0021] 如本文所用的术语“总碱值”或“TBN”是指相当于一克样品中的KOH的毫克数的碱量。因此，较高的TBN值反映了更多的碱性产品，因此反映了更高的碱度。TBN是使用ASTM D2896测试确定的。TBN值基于清洁剂浓缩物。

[0022] 硼、钙、镁、钼、磷、硫和锌的含量根据ASTM D5185确定。

[0023] 根据ASTM D4629确定氮含量。

[0024] 本文提及的所有ASTM标准均是截至本申请的申请日的最新版本。

[0025] 除非另有说明，否则所有百分比均为重量百分比。

[0026] 本发明提供一种针对混合动力发动机优化的润滑油。该润滑油包含(a)具有润滑粘度的油；(b)包含硼化分散剂的含硼化合物；(c)一种或多种高碱性钙清洁剂；(d)任选的

一种或多种含镁清洁剂;(e)二硫代磷酸锌;和(f)非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(PMA)。润滑油组合物的KV 100℃为6cSt至8.5cSt,润滑油组合物的KV 40℃为25cSt至35cSt,并且润滑油组合物的VI大于200。

[0027] 具有润滑粘度的油

[0028] 具有润滑粘度的油(有时称为“基础油料”或“基础油”)是润滑剂的主要液体成分,添加剂和可能的其他油被共混到该主要液体成分中,例如以制备最终润滑剂(或润滑剂组合物)。基础油可用于制备浓缩物以及可用于由其制备润滑油组合物,并且可选自天然润滑油和合成润滑油以及它们的组合。

[0029] 天然油包括动物油和植物油,液态石油和加氢精制、溶剂处理的链烷、环烷和混合链烷-环烷类型的矿物润滑油。来源于煤或页岩的具有润滑粘度的油也是有用的基础油。

[0030] 合成润滑油包括烃油诸如聚合和互聚烯烃(如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯);烷基苯(如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)-苯;多酚(如联苯基、三联苯基、烷基化多酚);以及烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚以及它们的衍生物、类似物和同系物。聚合的烯烃也可以来源于生物源性来源,诸如烃萜,诸如月桂烯、罗勒烯和法呢烯,它们也可以与其他烯烃共聚,并且如果需要则可进一步被异构化。

[0031] 另一个合适的类别的合成润滑油包含二羧酸(例如,丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、富马酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、己二酸、亚油酸二聚体、邻苯二甲酸)与各种醇(例如,丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇)的酯。这些酯的合适的实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(二十烷基)酯、亚油酸二聚体的2-乙基己基二酯,以及通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四乙二醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0032] 可用作合成油的酯还包括由C_5至C_{12}一元羧酸和多元醇以及多元醇醚(诸如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇)制成的酯。

[0033] 此外,来自生物源性来源的酯也可用作合成油。

[0034] 基础油可来源于费-托(ischer-Tropsch)合成烃。费-托合成烃是使用费-托催化剂由含有H_2和CO的合成气制成的。此类烃通常需要进一步加工以便可用作基础油。例如,该烃可以是使用本领域技术人员已知的方法进行加氢异构化;进行加氢裂化和加氢异构化;进行脱蜡;或者进行加氢异构化和脱蜡。

[0035] 基础油可以是可再生的或生物源性发动机油。此类发动机油的实例公开于通过引用并入本文的WO2016061050和US20190338211中。根据一些实施方案,可再生或生物源性基础油包括生物基烃,诸如衍生自烃类萜烯(诸如月桂烯、罗勒烯和法呢烯)的异链烷烃。在一些实施方案中,生物基烃由脂肪酸或脂肪酯产生。

[0036] 未经精炼、经精炼和再精炼油可用于本发明的润滑油组合物中。未精炼油是在不进一步纯化处理的情况下直接从天然或合成来源获得的油。例如,直接从干馏操作中获得的页岩油、直接从蒸馏中获得的石油或直接从酯化过程中获得并在没有进一步处理的情况下使用的酯油将是未精炼油。精炼油与未精炼油相似,不同之处在于它们在一个或多个纯化步骤中被进一步处理以改进一种或多种特性。许多这样的纯化技术,诸如蒸馏、溶剂萃

取、酸或碱萃取、过滤和渗滤是本领域技术人员已知的。

[0037] 再精炼油是通过与应用于已经在使用的精炼油的用于获得精炼油的工艺类似的工艺获得的。此类再精炼油也被称为再生油或再加工油，并且通常通过用于批准废添加剂和油分解产品的技术进行额外加工。

[0038] 因此，可用于制备本发明的润滑油组合物的基础油可选自美国石油学会(API)基础油互换性指南(American Petroleum Institute(API)Base Oil Interchangeability Guidelines,API出版物1509)中指定的第IV组中的基础油中的任一种。此类基础油组总结于下表1中：

[0039] 表1

[0040]

	基础油特性		
组[a]	饱和[b]，重量%	硫[c]，重量%	粘度指数[d]
第 I 组	<90 和/或	>0.03	80 至<120
第 II 组	≥90	≤0.03	80 至<120
第 III 组	≥90	≤0.03	≥120
第 IV 组	聚α烯烃(PAO)		
第 V 组	未包括在第 I 组、第 II 组、第 III 组或第 IV 组中的所有其他基础油料		

[0041] [a]第I-III组是矿物油基础油料。

[0042] [b]根据ASTM D2007确定。

[0043] [c]根据ASTM D2622、ASTM D3120、ASTM D4294或ASTM D4927确定。

[0044] [d]根据ASTM D2270确定。

[0045] 适用于本文的基础油是对应于API第II组、第III组、第IV组和第V组油以及它们的组合的任何种类，优选第III组至第V组油，这是由于它们具有特殊的挥发性、稳定性、粘度和清洁度特征。

[0046] 用于本公开的润滑油组合物中的具有润滑粘度的油，也被称为基础油，通常以主要量，例如基于组合物的总重量的大于50重量％，优选大于约70重量％，更优选约80至约99.5重量％，并且最优选约85至约98重量％的量存在。如本文所用的表述“基础油”应理解为意指基础油料或基础油料的共混物，其是由单一制造商按相同规格(与进料来源或制造商位置无关)生产，符合相同制造商规格，并且通过唯一的配方、产品标识号或两者来标识的润滑剂组分。用于本文的基础油可以是用于配制润滑油组合物的任何目前已知或后来发现的具有润滑粘度的油。

[0047] 正如本领域技术人员容易理解的那样，基础油的粘度取决于应用。因此，供本文使用的基础油的粘度在100℃(C.)下将通常在约2至约2000厘泊(cSt)范围内。一般来说，单独用作发动机油的基础油将具有约2cSt至约30cSt，优选约3cSt至约16cSt，并且最优选约4cSt至约12cSt的100℃下的运动粘度范围。

[0048] 润滑油组合物可以是粘度等级为SAE OW-XX的多级油，其中XX为12、16和20中的任一个。根据一个优选实施方案，润滑油组合物具有SAE OW-20的粘度等级。

[0049] 润滑油组合物具有至少200(例如，200至400或200至300)的粘度指数。如果润滑油

组合物的粘度指数小于135，则可能难以在150℃下保持所需的HTHS粘度的同时提高燃料效率。如果润滑油组合物的粘度指数超过400，则蒸发性能可能会降低，并且可能由于添加剂的溶解性和与密封材料的匹配性能不足而导致缺陷。根据其他实施方案，润滑油组合物具有200至290、200至280、200至270、200至260、200至250或200至240的粘度指数。在其他实施方案中，润滑油组合物具有210至290、210至280、210至270、210至260、210至250，或210至240的粘度指数。在其他实施方案中，润滑油组合物具有220至290、220至280、220至270、220至260、220至250，或220至240的粘度指数。

[0050] 润滑油组合物在100℃下的运动粘度在6.0cSt至8.0cSt(例如，6.0mm^2/s至7.9mm^2/s，6.0mm^2/s至7.8mm^2/s，6.0cSt至7.7cSt、6.0cSt至7.6cSt、6.0cSt至7.5cSt、6.0cSt至7.4cSt、6.0cSt至7.3cSt、6.0cSt至7.2cSt、6.0cSt至7.1cSt、6.0cSt至7.0.cSt)的范围内。在其他实施方案中，润滑油组合物在100℃下的运动粘度在6.0cSt至8.0cSt(例如，7.0cSt至8.0cSt、7.1cSt至8.0cSt、7.2cSt至8.0cSt、7.3cSt至8.0cSt、7.4cSt至8.0cSt，及7.5cSt至8.0cSt)的范围内。在其他实施方案中，润滑油组合物在100℃下的运动粘度在6.0cSt至8.0cSt(例如，6.1cSt至8.0cSt、6.2cSt至8.0cSt、6.3cSt至8.0cSt、6.4cSt至8.0cSt、6.5cSt至8.0cSt、6.6cSt至8.0cSt、6.7cSt至8.0cSt、6.6cSt至8.0cSt，及6.9cSt至8.0cSt)的范围内。

[0051] 润滑油组合物在40℃下的运动粘度在25cSt至35cSt(例如25cSt至34cSt、25cSt至33cSt、25cSt至32cSt、25cSt至31cSt和25cSt至30cSt)的范围内。在其他实施方案中，润滑油组合物在40℃下的运动粘度在25cSt至35cSt(例如26cSt至35cSt、27cSt至35cSt、28cSt至35cSt、29cSt至35cSt，及30cSt至35cSt)的范围内。

[0052] 一般来说，基于润滑油组合物的总重量，润滑油组合物中的硫的水平小于或等于约0.7重量%。例如，润滑油组合物可具有约0.01重量%至0.5重量%、0.01重量%至0.4重量%、0.01重量%至0.3重量%、0.01重量%至0.2重量%，或0.01重量%至0.10重量%的硫水平。在一个实施方案中，基于润滑油组合物的总重量，润滑油组合物中的硫水平小于或等于约0.60重量%、小于或等于约0.50重量%、小于或等于约0.40重量%、小于或等于约0.30重量%、小于或等于约0.20重量%，或小于或等于约0.10重量%。

[0053] 在一个实施方案中，基于润滑油组合物的总重量，润滑油组合物中磷的水平小于或等于约0.08重量%，例如，磷的水平为约0.01重量%至约0.08重量%。在一个实施方案中，基于润滑油组合物的总重量，润滑油组合物中磷的水平小于或等于约0.07重量%，例如，磷的水平为约0.01重量%至约0.07重量%。在一个实施方案中，基于润滑油组合物的总重量，润滑油组合物中磷的水平小于或等于约0.05重量%，例如，磷的水平为约0.01重量%至约0.05重量%。

[0054] 在一个实施方案中，如由ASTM D874确定，由润滑油组合物产生的硫酸化灰分的水平小于或等于约1.00重量%，例如，如由ASTM D874确定，硫酸化灰分的水平为约0.10重量%至约1.00重量%。在一个实施方案中，如由ASTM D874确定，由润滑油组合物产生的硫酸化灰分的水平小于或等于的约0.80重量%，例如，如由ASTM D874确定，硫酸化灰分的水平为约0.10重量%至约0.80重量%。在一个实施方案中，如由ASTM D874确定，由润滑油组合物产生的硫酸化灰分的水平小于或等于约0.60重量%，例如，如由ASTM D874确定，硫酸化灰分的水平为约0.10重量%至约0.60重量%。

[0055] 适合地，本发明润滑油组合物可具有4KOH/g至15mg KOH/g(例如，5mg KOH/g至12mg KOH/g、6mg KOH/g至12mg KOH/g或8mg KOH/g至12mg KOH/g)的总碱值(TBN)。

[0056] 本发明的润滑油组合物还可以含有用于赋予辅助功能的常规润滑剂添加剂，以得到这些添加剂分散或溶解在其中的成品润滑油组合物。例如，润滑油组合物可以与抗氧化剂、无灰分散剂、抗磨损剂、清洁剂(诸如金属清洁剂)、锈蚀抑制剂、破乳剂、摩擦调节剂、金属钝化剂、倾点下降剂、粘度调节剂、消泡剂、助溶剂、腐蚀抑制剂、染料、极压剂等以及它们的混合物共混。多种添加剂是已知的并且可商购获得。这些添加剂或它们的类似化合物可被用于通过常用的共混程序制备本发明的润滑油组合物。

[0057] 前述添加剂中的每一种在使用时以功能有效量使用以赋予润滑剂所需的性能。因此，例如，如果添加剂是无灰分散剂，则该无灰分散剂的功能有效量将是足以赋予润滑剂所需分散特性的量。一般来说，除非另有说明，否则这些添加剂中的每一种在使用时的浓度范围可为约0.001重量％至约20重量％，诸如约0.01重量％至约10重量％。

[0058] 含硼化合物

[0059] 本发明的润滑油组合物包含硼酸化分散剂，其量为基于润滑油组合物的重量，提供按重量计40ppm至400ppm，例如50ppm至290ppm、50ppm至280ppm、50ppm至270ppm、50ppm至260ppm、50ppm至250ppm、50ppm至240ppm、50ppm至230ppm、50ppm至200ppm、50ppm至190ppm、50ppm至180ppm、50ppm至170ppm、50ppm至160ppm、50ppm至150ppm的硼。

[0060] 硼酸化分散剂的实例包括硼酸化无灰分散剂，诸如硼酸化聚烯基琥珀酸酐；聚亚烷基琥珀酸酐的硼酸化不含氮衍生物；选自由以下组成的组的硼酸化碱性氮化合物：琥珀酰亚胺、羧酸酰胺、烃基单胺、烃基多胺、曼尼希碱、膦酰胺、硫代膦酰胺和磷酰胺、噻唑(例如，2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、巯基苯并噻唑及其衍生物)，三唑(例如，烷基三唑和苯并三唑)、含有具有包括胺、酰胺、亚胺、酰亚胺、羟基、羧基等在内的一个或多个额外极性官能团的羧酸酯的共聚物(例如，通过长链烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与具有上述功能的单体的共聚制备的产物)；等以及它们的组合。优选的硼酸化分散剂是硼的琥珀酰亚胺衍生物，诸如例如硼酸化聚异丁烯基琥珀酰亚胺。

[0061] 硼酸化无灰分散剂的实例是通过使烃基琥珀酸或酸酐与胺反应制备的硼酸化无灰烃基琥珀酰亚胺分散剂。优选的烃基琥珀酸或酸酐是其中烃基衍生自C_3或C_4单烯烃的聚合物(尤其是聚异丁烯)的那些，其中聚异丁烯基具有700至5,000，更优选900到2,500的数均分子量(Mn)。这样的分散剂一般对于每个聚异丁烯基具有至少1个，优选1至2个，更优选1.1至1.8个琥珀酸基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约550至约5000的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约550至约4000的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约550至约3000的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有大于550至约2300的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约950至约2300的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约950至约1700的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰

亚胺分散剂衍生自具有约2300的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约1700的数均分子量的聚异丁烯基团。在一个实施方案中，油溶性或油分散性的硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂衍生自具有约1000的数均分子量的聚异丁烯基团。

[0062] 用于反应形成琥珀酰亚胺的优选胺是每分子具有2至60个碳原子和2至12个氮原子的多胺。特别优选的胺包括由下式表示的聚亚烷基胺：

[0063] $NH_2(CH_2)_n—(NH(CH_2)_n)_m—NH_2$

[0064] 其中n为2至3且m为0至10。说明性实例包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、四亚丙基五胺、五亚乙基六胺等，以及此类多胺的市售混合物。也可以使用包含诸如羟基、烷氧基、酰胺、氮化物和咪唑啉基团的其他基团的胺，聚氧化烯多胺也可以使用。使胺与烯基琥珀酸或酸酐以烯基琥珀酸或酸酐的摩尔数与多胺的摩尔数之比为约1:1至10:1，优选1:1至3:1的常规比例反应，并且优选以约1:1的比例反应，通常通过将反应物加热至100°至250℃，优选125℃至175℃保持1至10小时，优选2至6小时来进行。

[0065] 烯基琥珀酰亚胺分散剂的硼酸化也是本领域熟知的，如美国专利号3,087,936和3,254,025中所公开的。可以例如将琥珀酰亚胺用选自由硼、氧化硼、卤化硼、硼酸及其酯组成的组的硼化合物处理，该硼化合物的量为对于分散剂中的每个原子比例的氮提供0.1原子比例的硼至10原子比例的硼。

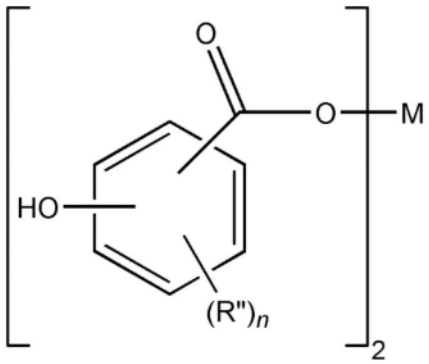
[0066] 基于硼酸化分散剂的总重量，硼酸化产品将一般含有0.1重量％至2.0重量％，优选0.2重量％至0.8重量％的硼。硼被认为以连接在酰亚胺的偏硼酸盐上的脱水硼酸聚合物的形式存在。添加1重量％至3重量％(基于分散剂的重量)的所述硼化合物可容易地进行硼酸化反应。

[0067] 清洁剂

[0068] 本发明的润滑油包含一种或多种清洁剂。该一种或多种清洁剂可以是高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物。清洁剂单独具有大于150mg KOH/g的TBN(如通过ASTM D-2896测量)。该一种或多种清洁剂以为润滑油组合物提供约800ppm至约1800ppm(例如，800ppm至1700ppm、900ppm至1600ppm、1000ppm至1500ppm、1100ppm至1400ppm、1200ppm至1300ppm)的钙的量存在。任选地，该一种或多种清洁剂可包括含镁清洁剂，其量为润滑油组合物提供100ppm至600ppm的镁。清洁剂可以通过任何相容的方法制备。在一个实施方案中，镁清洁剂是高碱性磺酸镁清洁剂。

[0069] 磺酸盐可以由磺酸制备，磺酸通常通过磺化烷基取代的芳族烃(诸如从石油分馏或通过芳族烃的烷基化获得的那些)来获得。实例包括通过烷基化苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤素衍生物获得的那些。烷基化可以在催化剂存在下利用具有约3个至多于70个碳原子的烷基化剂进行。烷芳基磺酸盐通常含有每个烷基取代的芳族部分约9至80个或更多个碳原子(例如，约16至60个碳原子)。

[0070] 水杨酸盐可以通过使碱性金属化合物与至少一种羧酸反应并从反应产物中除去水来制备。由水杨酸制备的清洁剂是一类由羧酸制备的清洁剂。有用的水杨酸盐包括长链烷基水杨酸盐。一个有用的组合物家族具有以下结构：

[0071] 

[0072] 其中R"是C_1至C_{30}(例如C_{13}至C_{30})烷基基团;n是1至4的整数;并且M是碱土金属(例如,Ca或Mg)。

[0073] 烃基取代的水杨酸可由酚通过Kolbe反应制备(参见美国专利号3,595,791)。烃基取代的水杨酸的金属盐可以通过金属盐在极性溶剂如水或醇中的复分解来制备。

[0074] 术语"高碱性"涉及金属盐,诸如磺酸的金属盐、水杨酸的金属盐和酚的金属盐,其中存在的金属量超过化学计量量。此类盐可以具有超过100%的转化水平(即,它们可以包含超过100%的将酸转化为其"正"盐、"中性"盐所需的理论金属量)。表述"金属比"通常缩写为MR,被用于表示根据已知的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之比。在正盐或中性盐中,金属比为1,而在高碱性盐中,MR大于1。它们通常被称为高碱性盐、超高碱性盐或超碱性盐,并且可能是有机硫酸盐、水杨酸盐或酚盐。

[0075] 高碱性清洁剂具有基于清洁剂浓缩物的大于150mg KOH/克或更高的TBN、约250mg KOH/克或更高的TBN,或约300mg KOH/克或更高的TBN,或约350mg KOH/克或更高的TBN,或约375mg KOH/克或更高的TBN,或约400mg KOH/克或更高的TBN。

[0076] 高碱性清洁剂可具有1.1:1,或2:1,或4:1,或5:1,或7:1,或10:1的金属与底物之比。

[0077] 高碱性磺酸盐和/或水杨酸盐

[0078] 润滑油组合物包含单独地具有通过ASTM D-2896的方法测量的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物,其以为润滑油组合物提供800ppm至1700ppm钙的量存在。在其他实施方案中,单独地具有通过ASTM D-2896的方法测量的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物以为润滑油组合物提供800ppm至1800ppm钙,例如,800ppm至1250ppm钙、850ppm至1250ppm的钙的量存在。在其他实施方案中,单独地具有通过ASTM D-2896的方法测量的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性水杨酸钙或高碱性磺酸钙和高碱性水杨酸钙的混合物以为润滑油组合物提供800ppm至1800ppm钙、900ppm至1700ppm钙、950ppm至1700ppm的钙的量存在。

[0079] 含镁清洁剂

[0080] 该一种或多种含镁清洁剂可以是具有通过ASTM D-2896的方法测量的大于150mg KOH/g的总碱值的高碱性含镁清洁剂。该一种或多种高碱性含镁清洁剂可以是高碱性磺酸镁清洁剂、高碱性酚镁清洁剂、高碱性水杨酸镁清洁剂或它们的混合物。在某些实施方案中,镁清洁剂可具有基于清洁剂浓缩物的约250mg KOH/克或更高的TBN,或约300mg KOH/克

或更高的TBN，或约350mg KOH/克或更高的TBN，或约375mg KOH/克或更高的TBN，或约400mg KOH/克或更高的TBN。

[0081] 优选的含镁清洁剂包括磺酸镁、酚镁和水杨酸镁，尤其是磺酸镁。

[0082] 含镁清洁剂可以以为润滑油组合物提供按重量计至少100ppm(例如，100ppm至600ppm、100ppm至500ppm、100ppm至400ppm、150ppm至600ppm，150ppm至550ppm、150ppm至500ppm、200ppm至600ppm、200ppm至550ppm、200ppm至500ppm、250ppm至600ppm、250ppm至550ppm、250ppm至500ppm)的镁的量使用。

[0083] 二硫代磷酸锌(ZnDTP)

[0084] 抗磨损剂可减少金属零件的磨损。合适的抗磨损剂包括二烃基二硫代磷酸金属盐，诸如下式的二烃基二硫代磷酸锌(ZnDTP)：

[0085] $Zn[S-P(=S)(OR^1)(OR^2)]_2$

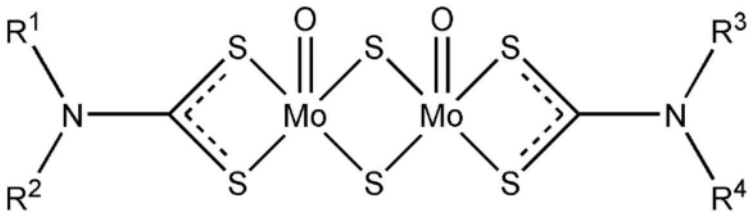
[0086] 其中R^1和R^2可以是具有1至18(例如2至12)个碳原子的相同或不同的烃基，并且包括诸如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团的基团。特别优选作为R^1和R^2基团的是具有2至8个碳原子的烷基(例如，该烷基可以是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、2-乙基己基)。为了获得油溶性，碳原子总数(即R^1+R^2)将为至少5。二烃基二硫代磷酸锌因此可包含二烷基二硫代磷酸锌。二烷基二硫代磷酸锌可以是伯或仲二烷基二硫代磷酸锌或其混合物。ZnDTP以为润滑油组合物提供100ppm至800ppm的磷的量存在。

[0087] 含钼化合物

[0088] 本发明的润滑油组合物可包含含钼化合物，该含钼化合物的量为润滑油组合物提供约50ppm至约1000ppm，例如约50ppm至约900ppm、约50ppm至约800ppm、约50ppm至约750ppm、约50ppm至约500ppm、约50ppm至约450ppm、约50ppm至约400ppm、约50ppm至约350ppm，或约50ppm至约300ppm的钼。

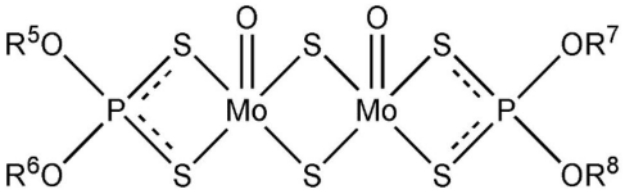
[0089] 油溶性含钼化合物可具有抗磨损剂、抗氧化剂、摩擦调节剂或它们的混合物的功能性能。油溶性含钼化合物可包括二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代次膦酸钼、钼化合物的胺盐、黄原酸钼、硫代黄酸钼、硫化钼、羧酸钼、醇钼、三核有机钼化合物、钼酯、钼酰胺，和/或它们的混合物。硫化钼包括二硫化钼。二硫化钼可以呈稳定分散体的形式。在一个实施方案中，油溶性钼化合物可选自由二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐以及它们的混合物组成的组。在一个实施方案中，油溶性钼化合物可以是二硫代氨基甲酸钼。

[0090] 二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)是一种有机钼化合物，其由以下结构表示：

[0091] 

[0092] 其中R^1、R^2、R^3和R^4彼此独立，为具有4至18个碳原子(例如8至13个碳原子)的线性或支化烷基。

[0093] 二硫代磷酸钼(MoDTP)是由下面的结构表示的有机钼化合物：

[0094] 

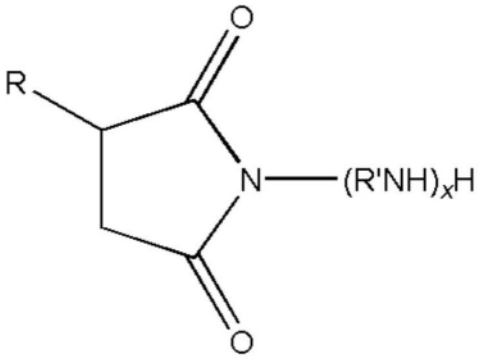
[0095] 其中R^5、R^6、R^7和R^8彼此独立，为具有4至18个碳原子(例如8至13个碳原子)的线性或支化烷基。

[0096] 可使用的含钼化合物的合适实例包括由R.T.Vanderbilt Co.,Ltd.以诸如Molyvan 822TM、MolyvanTMA、Molyvan 2000TM和Molyvan855TM的商品名出售的商业材料，以及可从Adeka Corporation购得的以诸如Sakura-LubeTMS-165、S-200、S-300、S-310G、S-525、S-600、S-700和S-710的商品名出售的商业材料，以及它们的混合物。合适的钼组分描述于美国专号5,650,381、US RE 37,363E1、US RE 38,929E1和US RE 40,595E1中，它们的全部内容通过引用并入本文。

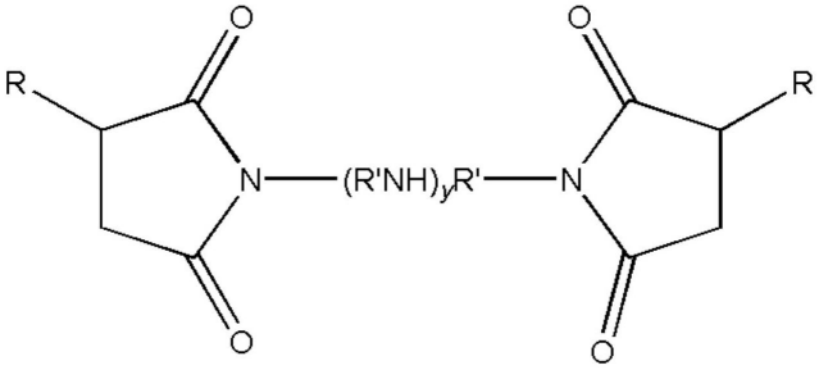
[0097] 另外，含钼化合物可以是酸性钼化合物。包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其他碱金属钼酸盐和其他钼盐，例如钼酸氢钠、$MoOCl_4$、MoO_2Br_2、$Mo_2O_3Cl_6$、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。可替代地，该组合物可以由如例如以下中所描述的碱性氮化合物的钼/硫络合物提供钼:美国专利号4,263,152、4,285,822、4,283,295、4,272,387、4,265,773、4,261,843、4,259,195和4,259,194;和美国专利公布号2002/0038525，它们的全部内容通过引用并入本文。

[0098] 另一类合适的含钼化合物是三核钼化合物，诸如式$Mo_3S_kL_nQ_z$的那些以及它们的混合物，其中S表示硫，L表示独立选择的配体，该配体具有含有足够数量的碳原子从而使该化合物可溶于或可分散于油中的有机基团，n为1至4，k从4至7变化，Q选自由中性供电子化合物(诸如水、胺、醇、膦和醚)组成的组，并且z在从0至5的范围内，并且包括非化学计量值。至少21个总碳原子可存在于所有配体的有机基团中，诸如至少25个、至少30个或至少35个碳原子。其他合适的含钼化合物描述于美国专利号6,723,685中，其全部内容以引用方式并入本文。

[0099] 在一个实施方案中，钼胺是钼-琥珀酰亚胺络合物。合适的钼-琥珀酰亚胺络合物描述于例如美国专利号8,076,275中。这些络合物通过包括使酸性钼化合物与具有下面的结构的多胺的烷基或烯基琥珀酰亚胺或它们的混合物反应的方法制备：



[0100]



[0101] 其中R为C_{24}至C_{350}(例如,C_{70}至C_{128})烷基或烯基;R'为具有2至3个碳原子的直链或支链亚烷基;x为1至11;并且y是1至10。

[0102] 用于制备钼-琥珀酰亚胺络合物的含钼化合物为酸性钼化合物或酸性钼化合物的盐。"酸性"意指钼化合物将与碱性氮化合物反应,如通过ASTM D664或D2896所测量的。一般来说,酸性钼化合物是六价的。合适的钼化合物的代表性实例包括三氧化钼、钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其他碱金属钼酸盐和其他钼盐,诸如氢盐(例如钼酸氢钠)、$MoOCl_4$、MoO_2Br_2、$Mo_2O_3Cl_6$等。

[0103] 可用于制备钼-琥珀酰亚胺络合物的琥珀酰亚胺在许多参考文献中被公开,并且在本领域中是熟知的。某些基本类型的琥珀酰亚胺和本领域术语"琥珀酰亚胺"所涵盖的相关材料在美国专利号3172892、3219666和3272746有教导。术语"琥珀酰亚胺"在本领域中被理解为包括许多也可能形成的酰胺、酰亚胺和脒物质。然而,主要产物是琥珀酰亚胺,并且此术语已被普遍接受为意指烷基或烯基取代的琥珀酸或酸酐与含氮化合物反应的产物。优选的琥珀酰亚胺是通过使约70至128个碳原子的聚异丁烯基琥珀酸酐与选自三亚乙基四胺、四乙基五胺以及它们的混合物的聚亚烷基多胺反应制备的那些。

[0104] 可以在合适的压力和不超过120℃的温度下用硫源对钼-琥珀酰亚胺络合物进行后处理以得到硫化的钼-琥珀酰亚胺络合物。硫化步骤可被进行约0.5至5小时(例如0.5至2小时)的时段。合适的硫源包括元素硫、硫化氢、五硫化磷、式R_2S_x的有机多硫化物(其中R是烃基(例如,C_1至C_{10}烷基)并且x是至少3)、C_1至C_{10}硫醇,无机硫化物和多硫化物、硫代乙酰胺和硫脲。

[0105] 粘度调节剂

[0106] 粘度调节剂(VM),有时称为粘度指数改进剂(VII),存在于润滑油组合物中以赋予

高温和低温可操作性。粘度调节剂增加润滑油组合物在升高的温度下的粘度(这使膜厚度增加),同时对低温下的粘度具有有限的影响。

[0107] 粘度调节剂可被用于赋予单一功能或可以是多功能的。多功能粘度调节剂还可以起到分散剂的作用。

[0108] 合适的粘度调节剂的实例是甲基丙烯酸酯、丁二烯、烯烃或烷基化苯乙烯的聚合物和共聚物。其他合适的粘度调节剂包括乙烯和丙烯的共聚物、苯乙烯和异戊二烯的氢化嵌段共聚物,和聚丙烯酸酯(例如各种链长的丙烯酸酯的共聚物)。

[0109] 粘度调节剂可以以基于润滑油组合物的总重量的0.001重量%至10重量%的总量存在于润滑油组合物中。在其他实施方案中,粘度调节剂可以以基于润滑油组合物的总重量的0.01重量%至8重量%、0.1重量%至5重量%、0.4重量%至4重量%、0.6重量%至3重量%、0.7重量%至2重量%、1重量%至1.5重量%,或1.05重量%至1.44重量%的总量存在。在一些示例性实施方案中,粘度调节剂以基于润滑油组合物的总重量的1.0重量%至1.2重量%、1.3重量%至1.4重量%,或1.4重量%至1.5重量%的总量存在。

[0110] 特别有用的粘度调节剂是非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(梳形PMA)。

[0111] 非分散梳形聚甲基丙烯酸酯

[0112] 非分散梳形聚甲基丙烯酸酯(梳形PMA)是一种梳形状聚合物,该聚合物可用作粘度调节剂或粘度指数改进剂。

[0113] 在一个实施方案中,非分散梳形PMA的重均分子量(Mw)为300,000g/mol至600,000g/mol、350,000g/mol至550,000g/mol、375,000g/mol至500,000g/mol,或390,000g/mol至460,000g/mol。

[0114] 在一个实施方案中,非分散梳形PMA的数均分子量(Mn)为35,000g/mol至105,000g/mol、45,000g/mol至95,000g/mol,55,000g/mol至85,000g/mol,或65,000g/mol至75,000g/mol。在一个实施方案中,非分散梳形PMA的数均分子量(Mn)为150,000g/mol至250,000g/mol,或200,000g/mol至215,000g/mol。

[0115] 在一个实施方案中,非分散梳形PMA的剪切稳定性指数(SSI)为0.1至1.0、0.2至0.9,或0.3至0.8。

[0116] 润滑油组合物的非分散梳形PMA可描述于US 2017/0298287A1和JP2019014802中,其公开内容通过引用并入本文。非分散梳形PMA可由Viscoplex®粘度指数改进剂3-201和/或3-162提供,它们可从Evonik获得。

[0117] 根据一个实施方案,非分散梳形PMA由被称为Viscoplex®3-201的化合物提供,该化合物包含梳形PMA作为主要树脂组分。该非分散梳形PMA的重均分子量(Mw)为420,000g/mol,数均分子量(Mn)为70,946g/mol,Mw/Mn为5.92。该化合物至少具有源自Mn为500或更大的大分子单体的构成单元。非分散梳形PMA以基于化合物的总重量的19重量%的量存在。

[0118] 根据另一个实施方案,非分散梳形PMA由被称为Viscoplex®3-162的化合物提供,该化合物也包含梳形PMA作为主要树脂组分。这种非分散梳形PMA具有399,292g/mol的重均分子量(Mw)、205,952g/mol的数均分子量(Mn)、1.94的Mw/Mn和0.6的剪切稳定性指数(SSI)。

[0119] 根据另一个实施方案,非分散梳形PMA由化合物的组合,例如Viscoplex®3-201和

Viscoplex®3-162的组合提供。

[0120] 非分散梳形PMA通常以基于润滑油组合物的总重量的0.5重量％至25重量％、1重量％至20重量％、2重量％至18重量％、4重量％至16重量％，或5重量％至15重量％的量存在。

[0121] 其他粘度调节剂

[0122] 线性聚(甲基)丙烯酸酯(PMA)一般通过不同甲基丙烯酸烷基酯的混合物的简单自由基共聚合合成。与梳形PMA不同，传统的线性PMA的特点是存在占优势的短烷基链长度(通常为1-50个碳原子)，并且缺乏赋予梳形聚合物特征形状的长烷基链大分子单体。PMA使得可以获得优于OCP的低温流变性能。另一方面，PMA的增稠效率通常不如OCP，因此必须以更高的浓度使用才能达到相同的效果。参见美国专利号3,607,749和8,778,857，以及欧洲专利0225,598。

[0123] 具有高增稠效率的烯烃共聚物(OCP)粘度调节剂在多级成品润滑剂中具有优势，可降低配方成本并降低沉积物形成的风险。这种好处来自于全配方油中聚合物的较少使用。传统上和本领域已知的，OCP的增稠效率通过使亚乙基含量最大化来增加，但这使聚合物处于导致成品润滑剂低温性能缺陷的风险中。低温缺点可以得到缓解，将无定形和半结晶的基于乙烯的共聚物的共混物用于润滑油配方已经允许提高增稠效率、剪切稳定性指数、低温粘度性能和倾点。参见，例如，美国专利号7,402,235和5,391,617，以及欧洲专利0638,611。

[0124] 氢化苯乙烯-二烯(HSD)型粘度指数改进剂可以通过使苯乙烯和丁二烯共聚并将不饱和共聚物氢化来制备。氢化苯乙烯-二烯共聚物可以是线性嵌段共聚物或星形的。星形HSD共聚物由于其径向构架而表现出优于线性对应物的剪切稳定性，其即使在严苛的发动机运转条件下也能抵抗聚合物的降解，并减少润滑油的永久粘度降低。参见美国专利号4,116,917、3,772,196和4,788,316中的作为润滑油中的粘度调节剂的HSD共聚物的实例。

[0125] 实施例

[0126] 以下实施例仅旨在用于说明目的，而不以任何方式限制本公开的范围。

[0127] 每个发明实施例和比较实施例均由以下的混合物配制而成：硼酸化和碳酸亚乙酯后处理的琥珀酰亚胺分散剂、高碱性磺酸钙清洁剂、胺抗氧化剂、硼酸化酯摩擦调节剂、钼琥珀酰亚胺络合物、伯和仲ZnDTP的混合物，以及少量的泡沫抑制剂、基于聚甲基丙烯酸酯的倾点下降剂。此外，一些实例还含有高碱性水杨酸钙清洁剂和/或中性磺酸钙清洁剂。

[0128] 表1总结了实施例1至7和比较例1至7中存在的金属含量和金属来源。每个样品还包含非分散梳形PMA粘度调节剂、烯烃共聚物粘度调节剂、线性PMA粘度改调节剂，或苯乙烯-异戊二烯共聚物粘度调节剂。润滑组合物的其余部分由第III组基础油组成。表1还包括样品的粘弹特性。

[0129] 表1

[0130]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
硼含量(硼酸化分散剂)	190 ppm	190 ppm	40 ppm	40 ppm	90 ppm	220 ppm	380 ppm
钙含量(高碱性磺酸盐)	800 ppm	360 ppm	800 ppm	360 ppm	340 ppm	800 ppm	340 ppm
钙含量(高碱性水杨酸盐)	880 ppm	820 ppm	880 ppm	820 ppm	920 ppm	1000 ppm	0 ppm
钙含量(LOB 磺酸盐)	60 ppm	60 ppm	60 ppm	60 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
磷含量	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm
钼含量	270 ppm	270 ppm	270 ppm	270 ppm	140 ppm	140 ppm	140 ppm
非分散梳形 PMA	9.5 重量%	9.5 重量%	9.5 重量%	9.5 重量%	9.5 重量%	9.5 重量%	9.5 重量%
粘度等级	0W-20	0W-20	0W-20	0W-20	0W-20	0W-20	0W-20
粘度指数	240	243	240	243	243	237	235
KV100	7.5 cSt	7.5 cSt	7.4 cSt	7.4 cSt	7.5 cSt	7.3 cSt	8.1 cSt
KV40	29.3 cSt	29.0 cSt	29.1 cSt	28.8 cSt	29.3 cSt	28.8 cSt	32.8 cSt

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
硼含量	40 ppm	190 ppm	40 ppm	190 pm	190 ppm	0 ppm
钙含量(高碱性磺酸盐)	860 ppm	860 ppm	860 ppm	360 ppm	360 ppm	800 ppm
钙含量(高碱性水杨酸盐)	60 ppm	60 ppm	60 ppm	60 ppm	60 ppm	60 ppm
钙含量(LOB 磺酸盐)	310 ppm	310 ppm	310 ppm	820 ppm	0 ppm	0 ppm
磷含量	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm	660 ppm

钼含量	270 ppm	270 ppm	270 ppm	270 ppm	270 ppm	270 ppm
非分散梳形 PMA		9.5 重量%	9.5 重量%	9.5 重量%		
烯烃共聚物	7.2 重量%					
非分散线形 PMA					6.0 重量%	6.0 重量%
粘度等级	0W-20	0W-20	0W-20	0W-20	0W-30	0W-20
粘度指数	170	240	240	240	218	220
KV100	8.1 cSt	7.4 cSt	7.3 cSt	7.4 cSt	9.6 cSt	9.5 cSt
KV40	42.0 cSt	28.8 cSt	28.8 cSt	29.0 cSt	42.7 cSt	41.9 cSt

[0131]

	比较例 7
硼含量	90 ppm
钙含量(高碱性磺酸盐)	340 ppm
钙含量(高碱性水杨酸盐)	0 ppm
钙含量(LOB 磺酸盐)	0 ppm
磷含量	660 ppm
钼含量	140 ppm
泡沫抑制剂	
苯乙烯-异戊二烯共聚物	6.6 重量%
粘度等级	0W-20
粘度指数	174
KV100	9.0 cSt
KV40	47.1 cSt

[0132] 硼来自硼酸化的琥珀酰亚胺分散剂。钙可源自至少3种不同的清洁剂来源:TBN为425mg KOH/g并且Ca含量为基于浓缩物的16.1重量%的高碱性磺酸钙;TBN为175mg KOH/g并且Ca含量为基于浓缩物的6.25重量%的高碱性水杨酸盐清洁剂;TBN为17mg KOH/g并且Ca含量为基于浓缩物的2.3重量%的低高碱性磺酸钙清洁剂。

[0133] 样品还含有磷,该磷来源于伯二烷基二硫代磷酸锌和仲二烷基二硫代磷酸锌的大约2:1混合物。钼来自钼琥珀酰亚胺抗氧化剂。

[0134] 微型旋转粘度计测试(MRV)

[0135] 在此改良的MRV测试中,首先将测试油与10重量%的水以10,000rpm的速度混合1分钟,然后在微型旋转粘度计池中冷却至测试温度(在本例中为-35℃)保持24小时。每个池均含有经校准的转子-定子组,其中转子通过缠绕在转子轴上并附接到重物上的绳子旋转。

从10g重量开始，对绳子施加一系列不断增加的重量，直到发生旋转以确定屈服应力。结果报告为作为以帕斯卡为单位的施加力的屈服应力。然后施加150g重量以确定油的表观粘度。表观粘度越大，油就越有可能无法连续充分地供应到油泵入口。结果报告为以厘泊为单位的粘度。

[0136] 这些润滑油组合物中的每种的MRV测试结果列于下表2中。实施例通过了MRV测试，而比较例未通过MRV测试。

[0137] 表2

[0138]

实施例	屈服应力(-35℃)Pa	粘度(-35℃)cP(<60,000)
实施例1	Y≤35	10320
实施例2	Y≤35	9952
实施例3	Y≤35	10603
实施例4	Y≤35	9968
实施例5	Y≤35	8044
实施例6	Y≤35	12406
实施例7	Y≤35	11372
比较例1	105<Y≤140	306407
比较例2	35<Y≤70	25242
比较例3	Y>350	>400000
比较例4	Y>350	>400000
比较例5	Y>350	>400000
比较例6	Y>350	140972
比较例7	140<Y≤140	296418

[0139] 虽然本公开易受各种修改和替代形式的影响，但本文详细描述了其特定实施方案。然而，应当理解，本文对特定实施方案的描述并不旨在将本公开限制于所公开的特定形式，相反，其意图在于涵盖落入如由所附权利要求限定的公开的精神和范围内的所有修改、等同物和替代物。

[0140] 请注意，并非一般描述或实施例中描述的所有活动都是必需的，可能不需要特定活动的一部分，并且除了描述的活动之外，还可以执行一项或多项进一步的活动。此外，列出活动的顺序不一定是它们被执行的顺序。

[0141] 益处、其他优势和问题的解决方案已在本文中针对特定实施方案进行了描述。但是，益处、优势、问题的解决方案以及可能导致任何益处、优势或解决方案出现或变得更加明显的任何特征不应被解释为任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0142] 本文描述的实施方案的说明书和图示旨在提供对各个实施方案的结构的一般理解。

[0143] 如本文所用，术语“包含(comprises/comprising)”、“包括(includes/including)”、“具有(has/having)”或其任何其他变型旨在涵盖非排他性包含。例如，包括一系列特征的过程、方法、物品或设备不一定仅限于那些特征，而是可以包括未明确列出的其他特征或此类过程、方法、物品或设备固有的其他特征。进一步地，除非有相反的明确说明，否则“或/或者”指的是包含性或而非排他性或。例如，条件A或B满足以下任一条件：A为真

(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B都为真(或存在)。

[0144] 使用“一个/一种”的来描述本文描述的元素和组分。这样做仅仅是为了方便和给出本公开的实施方案的范围的一般含义。这种描述应被理解为包括一个/一种或至少一个/一种,并且单数也包括复数,反之亦然,除非清楚地另有意指。当提到一个值时,术语“平均”旨在表示平均数、几何平均数或中值。与元素周期表内的列相对应的族编号使用如CRC Handbook of Chemistry and Physics,第81版(2000-2001)中所见的“新符号”约定。

[0145] 除非另有定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语都具有与本公开所属领域中普通技术人员通常所理解的相同的含义。材料、方法和实施例仅是说明性的而不是限制性的。就本文未描述的范围而言,关于特定材料和加工行为的许多细节是常规的并且可以在润滑剂以及石油和天然气工业内的教科书和其他来源中找到。

[0146] 说明书和图示不旨在用作对使用本文所述的结构或方法的制剂、组合物、设备和系统的所有要素和特征的详尽和全面的描述。单独的实施方案也可以在单个实施方案中以组合提供,并且相反地,为简洁起见在单个实施方案的上下文中描述的各种特征也可以单独地或以任何子组合提供。进一步地,对范围内所陈述值的提及包括该范围内的每个值。只有在阅读本说明书之后,许多其他实施方案对于熟练的技术人员来说可能是显而易见的。可以使用并且可以从本公开推导出其他实施方案,使得可以在不脱离本公开的范围的情况下进行结构替换、逻辑替换或其他改变。因此,本公开应被认为是说明性的而不是限制性的。