



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101874102 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 18

(21) 申请号 200880117693. 5

审查员 游超

(22) 申请日 2008. 09. 23

(30) 优先权数据

60/975, 351 2007. 09. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/077371 2008. 09. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/042590 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 T·S·德里夫亚尼克 P·T·辛多

M·盖里克-拉古兹 D·威尔逊

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 李颖

(51) Int. Cl.

C10M 163/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

作为润滑剂中的添加剂的钛化合物和络合物

(57) 摘要

包含润滑粘度的油, 至少 25 重量 ppm 的油溶性含钛物质形式的钛, 和至少 70ppm 的可溶性硼化合物例如硼酸酯形式的硼的润滑组合物对发动机用油的性能例如沉积控制、氧化和过滤性和发动机的润滑提供有利的影响。

1. 一种润滑内燃发动机的方法,包括将润滑组合物供给所述发动机,该润滑组合物包含:

- (a) 润滑粘度的油;
- (b) 至少 25 重量 ppm 的油溶性含钛物质形式的钛,其中所述油溶性含钛物质包括烷氧基钛,或

所述油溶性含钛物质选自下组:钛改性分散剂、用钛盐化或与钛螯合的甲基苯基三唑低聚物、柠檬酸钛、源自二醇的钛化合物,上述物质中的每一种具有小于 20,000 的数均分子量,以及表面改性的 TiO_2 纳米颗粒;

(c) 0.01-5 重量%抗氧化剂,选自酚类抗氧化剂、芳族胺抗氧化剂、硫化烯烃抗氧化剂和钼化合物抗氧化剂,其不是含 Ti 抗氧化剂,

(d) 0.1-5 重量%含金属清净剂,选自水杨酸盐清净剂、salixarates 清净剂、水杨苷清净剂、长链烷基苯磺酸的碱性盐、羧酸的碱性盐和酚的碱性盐,其不是含 Ti 清净剂,和

(e) 至少 70 重量 ppm 的可溶性硼化合物形式的硼,其中所述可溶性硼化合物是硼酸酯或硼酸化分散剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中 (d) 中的所述含金属清净剂包括含水杨酸盐结构部分的清净剂。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述油溶性含钛物质包括钛改性琥珀酰亚胺分散剂,其是烷氧基钛和烃基取代的琥珀酰亚胺分散剂的反应产物。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述油溶性含钛物质包括钛改性琥珀酰亚胺分散剂,其是烷氧基钛和烃基取代的琥珀酰亚胺分散剂的反应产物。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中所述组合物含有小于 150 重量 ppm 的钼。

6. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中所述组合物含有小于 150 重量 ppm 的钼和小于 1200 重量 ppm 的磷。

7. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中所述硼酸酯包括硼酸与 2-乙基己醇的产物。

8. 权利要求 5 的方法,其中所述硼酸酯包括硼酸与 2-乙基己醇的产物。

9. 权利要求 6 的方法,其中所述硼酸酯包括硼酸与 2-乙基己醇的产物。

10. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中钛的量为 75 到 1000ppm。

11. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中硼的量为 70 到 1000ppm。

12. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其中钛的量为 85 到 150ppm 和硼的量为 85 到 150ppm。

13. 一种润滑组合物,其包含:

- (a) 润滑粘度的油;
- (b) 至少 25 重量 ppm 的油溶性含钛物质形式的钛,其中所述油溶性含钛物质包括烷氧基钛,或

所述油溶性含钛物质选自下组:钛改性分散剂、用钛盐化或与钛螯合的甲基苯基三唑低聚物、柠檬酸钛、源自二醇的钛化合物,上述物质中的每一种具有小于 20,000 的数均分子量,以及表面改性的 TiO_2 纳米颗粒;

(c) 0.01-5 重量%抗氧化剂,选自酚类抗氧化剂、芳族胺抗氧化剂、硫化烯烃抗氧化剂和钼化合物抗氧化剂,其不是含 Ti 抗氧化剂,

(d) 0.1-5 重量%含金属清净剂,选自水杨酸盐清净剂、salixarates 清净剂、水杨苷清净剂、长链烷基苯磺酸的碱性盐、羧酸的碱性盐和酚的碱性盐,其不是含 Ti 清净剂,和

(e) 至少 70 重量 ppm 呈可溶性硼化合物形式的硼,其中所述可溶性硼化合物是硼酸酯或硼酸化分散剂。

14. 权利要求 13 的组合物,其中(d)中的所述含金属清净剂包括含水杨酸盐结构部分的清净剂。

15. 权利要求 13 的组合物,其中所述油溶性含钛物质包括钛改性琥珀酰亚胺分散剂,其是烷氧基钛和烃基取代的琥珀酰亚胺分散剂的反应产物。

16. 权利要求 14 的组合物,其中所述油溶性含钛物质包括钛改性琥珀酰亚胺分散剂,其是烷氧基钛和烃基取代的琥珀酰亚胺分散剂的反应产物。

17. 权利要求 13 至 16 中任一项的组合物,其中所述组合物含有小于 150 重量 ppm 的钼。

18. 权利要求 13 至 16 中任一项的组合物,其中所述组合物含有小于 150 重量 ppm 的钼和小于 1200 重量 ppm 的磷。

19. 权利要求 13 至 16 中任一项的组合物,其中所述硼酸酯包括硼酸与 2- 乙基己醇的产物。

20. 权利要求 17 的组合物,其中所述硼酸酯包括硼酸与 2- 乙基己醇的产物。

21. 权利要求 18 的组合物,其中所述硼酸酯包括硼酸与 2- 乙基己醇的产物。

22. 权利要求 13 至 16 中任一项的组合物,其中钛的量为 75 到 1000ppm。

23. 权利要求 13 至 16 中任一项的组合物,其中硼的量为 70 到 1000ppm。

24. 权利要求 13 至 16 中任一项的组合物,其中钛的量为 85 到 150ppm 和硼的量为 85 到 150ppm。

25. 通过将权利要求 13-24 中任一项中所述的组分合并制备的组合物。

作为润滑剂中的添加剂的钛化合物和络合物

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及润滑剂组合物,其含有对例如发动机用油中的性能,如沉积控制、氧化和过滤性具有有利影响的可溶性含钛物质。

[0003] 现行的和制定中的针对曲轴箱润滑剂的技术规范,如针对客车马达润滑油的 GF-4,针对重型柴油发动机的 PC-10,表明符合政府技术规范的标准日益严格。其中特别受关注的是对硫和磷的限制。人们普遍认为,降低这些限制范围可能对发动机性能、发动机磨损和发动机用油的氧化造成严重影响。这是因为过去发动机用油中磷含量的主要来源是二烷基二硫代磷酸锌 (ZDP),并且长期以来 ZDP 被用来赋予发动机用油耐磨和抗氧化性能。因此,由于期望降低发动机用油中 ZDP 的含量,所以需要替代物来防止发动机性能、发动机磨损和发动机用油氧化这些性质中的一种或多种变差。无论润滑剂中是否含有 ZDP 和相关物质,这种改善的保护都是令人期望的。希望的润滑剂可能在磷、硫和灰分中一种或多种的含量上是低的,所述灰分是按照 ASTM D-874(样品金属含量的测量)的硫酸盐灰分。

[0004] 美国专利 6,624,187(Schwind 等,2003 年 11 月 4 日)公开了润滑组合物、浓缩物和润滑脂,其含有有机多硫化物和高碱性组合物或者磷或硼化合物的组合。可用于碱性金属化合物中的金属包括钛(等)。

[0005] 美国专利 5,968,880(Mathur 等,1999 年 10 月 19 日)公开了含有某种硫代磷酸酯的润滑组合物、功能流体和润滑脂。可以存在硼抗磨剂或者极压剂,其可以是硼酸化的高碱性金属盐。该碱性金属化合物中的金属的实例包括钛(等)。

[0006] 美国专利 5,811,378(Lange,1998 年 9 月 22 日)公开了用于润滑油的含金属的分散粘度改进剂,其包含接枝有 α , β -不饱和羧酸的烃聚合物与烃取代的多元羧酸的含氮和金属的衍生物的反应产物。金属可以选自钛(等)。

[0007] 美国专利 5,614,480(Salomon 等,1997 年 3 月 25 日)公开了润滑组合物和浓缩物,其包含润滑粘度的油、羧酸衍生物和碱金属高碱性盐。还公开了抗氧化剂,其可以是油溶性的含过渡金属的组合物。过渡金属可以选自钛(等)。

[0008] 呈表面改性的 TiO_2 颗粒形式的钛也已公开作为液体链烷烃中的添加剂以赋予摩擦和磨损性能。参见例如 Q. Xue 等, Wear 213, 29-32, 1997。

[0009] 美国专利公开 US 2006-0217271(Brown 等,2006 年 9 月 28 日)公开了作为润滑剂中的添加剂的钛络合物。润滑剂组合物包含润滑粘度的油、1-1000ppm(或者 1 至小于 50ppm)的油溶性含钛物质形式的钛和至少一种选自抗磨剂、分散剂、抗氧化剂和清净剂的添加剂。

[0010] 美国专利公开 US 2006-0014561(Esche 等,2006 年 1 月 19 日)和 US2007-0149418(Esche 等,2007 年 6 月 28 日)各自公开了含基础油和一定量烃溶性钛化合物的润滑表面,所述一定量烃溶性钛化合物有效提供表面磨损的降低。

[0011] 现已发现,钛的存在,例如与一定含量的硼组合提供的钛,对一种或多种上述性能具有有利的影响。具体来说,这种物质在 Komatsu 热管沉积物筛分(Hot Tube Deposits screen)试验(KHT)、KES 过滤性能试验、分散剂成漆板焦化(Dispersant Panel Coker)试

验（一种用于评价发动机用油沉积物形成趋势的试验）、Cat 1M-PC 试验以及 PDSC 油诱导时间试验中的一个或多个中带来有利的影响。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供了一种润滑内燃发动机的方法，包括将润滑组合物供给所述发动机，该润滑组合物包含：

[0014] (a) 润滑粘度的油；

[0015] (b) 至少大约 25 重量 ppm 的油溶性含钛物质形式的钛；

[0016] (c) 抗氧化剂，其不是含钛抗氧化剂；

[0017] (d) 含金属清净剂，其不是含 Ti 清净剂，和

[0018] (e) 至少大约 70 重量 ppm 的可溶性硼化合物如硼酸酯形式的硼。

[0019] 本发明还提供了一种润滑组合物，其包含：

[0020] (a) 润滑粘度的油；

[0021] (b) 至少大约 25 重量 ppm 的油溶性含钛物质形式的钛；

[0022] (c) 抗氧化剂，其不是含 Ti 抗氧化剂，

[0023] (d) 含金属清净剂，其不是含 Ti 清净剂，和

[0024] (e) 至少大约 70 重量 ppm 的可溶性硼化合物如硼酸酯形式的硼。

[0025] 发明详述

[0026] 下面将通过非限制性说明描述各种优选的特征和实施方案。

[0027] 本发明的一种组分是润滑粘度的油，也称为基础油。用于本发明润滑油组合物中的基础油可以选自如美国石油学会 (API) 基础油互换性指南中所规定的 I-V 类中的任何一种基础油。这五种基础油如下：

[0028] 基础油类别 硫 (%) 饱和物 (%) 粘度指数

[0029] 第 I 类 > 0.03 和 / 或 < 90 80-120

[0030] 第 II 类 < 0.03 和 > 90 80-120

[0031] 第 III 类 < 0.03 和 > 90 > 120

[0032] 第 IV 类 所有聚 α -烯烃 (PAOs)

[0033] 第 V 类 未包括在 I、II、III 或者 IV 类中的所有其它基础油

[0034] 第 I、II 和 III 类是矿物油基础料。润滑粘度的油可以包括天然或者合成润滑油及其混合物。经常使用矿物油和合成油的混合物，特别是聚 α -烯烃油和聚酯油。

[0035] 天然油包括动物油和植物油（例如蓖麻油、猪油及其它植物酸酯）以及矿物润滑油，例如液体石油和链烷、环烷或者链烷-环烷混合型的经溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。加氢处理或者加氢裂化的油包括在有用的润滑粘度油的范围内。

[0036] 源自煤炭或页岩的润滑粘度的油也是有用的。合成润滑油包括烃油和卤代烃油，例如聚合和共聚的烯烃及其混合物、烷基苯、聚苯（例如联苯、三联苯和烷基化聚苯）、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚和它们的衍生物，类似物和同系物。

[0037] 氧化烯聚合物和共聚物及其衍生物，以及其中端羟基已通过例如酯化或醚化改性的那些构成其它类可以使用的已知合成润滑油。

[0038] 另一类可以使用的合适的合成润滑油包括二元羧酸的酯和由 C5 到 C12 一元羧酸与多元醇或多元醇醚制成的酯。其它合成润滑油包括含磷酸的液态酯、四氢呋喃聚合物、硅

基油例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或者聚芳氧基-硅氧烷油、和硅酸酯油。

[0039] 加氢处理的环烃油,以及通过 Fischer-Tropsch 气到液的合成步骤,随后加氢异构化制备的油也是已知的,并且可以使用。

[0040] 上面公开类型的未精制、精制和再精制的油,天然的或者合成的(以及这些中任何两种或者更多种的混合物)都可以用在本发明的组合物中。未精制的油是直接从天然或者合成来源得到而未经进一步纯化处理的那些。精制油类似未精制油,不同之处在于前者已经在一个或多个纯化步骤中进一步处理,而改善了一种或多种性能。再精制油通过对已经使用过的精制油应用类似于用于获得精制油的那些工艺而获得。这些再精制油往往要经过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术的额外处理。

[0041] 本发明还含有油溶性含钛物质形式的钛,或更通常的说法是烃溶性物质。“油溶性”或者“烃溶性”是指在宏观或大致(gross)规模上溶解或者分散在油或烃(视情况,通常是矿物油)中,从而可以制得实用的溶液或者分散体的物质。为了制备有用的润滑剂剂,钛物质应该在几天或者几星期内不会沉淀或者沉降出。这种物质可以在分子规模上显示真正的溶解性,或者可以以不同尺寸或规模的团聚形式存在,但是前提是它们已经在大致规模上溶解或者分散。

[0042] 油溶性含钛物质的性质可以不同。此类物质例如描述在 Brown 等的美国专利公开 US 2006-0217271 中。可以用在本发明中或可以用于制备本发明的油溶性物质的钛化合物包括各种 Ti(IV) 化合物,例如氧化钛(IV);硫化钛(IV);硝酸钛(IV);烷氧基钛(IV),例如甲氧基钛、乙氧基钛、丙氧基钛、异丙氧基钛、丁氧基钛或 2-乙基己氧基钛;以及其它钛化合物或者络合物,包括但不限于酚钛;羧酸钛,例如 2-乙基-1-3-己烷二酸钛(IV),或者柠檬酸钛或者油酸钛;2-乙基己酸钛(IV);和(三乙醇胺)·异丙氧基钛(IV)。本发明包括的其它形式的钛包括钛的磷酸盐,例如钛二硫代磷酸盐(例如二烷基二硫代磷酸盐)和钛的磺酸盐(例如烷基磺酸盐),或者一般地,钛化合物与各种酸物质形成盐,特别是油溶性盐的反应产物。因此,钛化合物可以源自有机酸、醇和二醇等。Ti 化合物还可以以含有 Ti-O-Ti 结构的二聚或者低聚形式存在。这种钛物质可商购或者可以通过对本领域技术人员而言显而易见的合适合成技术而容易地制得。它们在室温下可以作为固体或者液体存在,这取决于具体的化合物。它们还可以以在合适惰性溶剂中的溶液形式提供。

[0043] 在另一实施方案中,钛可以作为 Ti 改性的分散剂提供。下面将更详细地描述分散剂。分散剂的实例是琥珀酰亚胺分散剂。此类物质可以通过在烷氧基钛和烷基取代的琥珀酸酐,例如烯基-(或者烷基)琥珀酸酐之间形成钛混合的酸酐而制备。所得钛酸酯-琥珀酸酯中间体可以直接使用,或者可以与下面许多物质中的任一种反应,例如(a)具有自由的可缩合-NH 官能团的基于聚胺的琥珀酰亚胺/酰胺分散剂;(b)基于聚胺的琥珀酰亚胺/酰胺分散剂的组分,即烯基-(或者烷基-)琥珀酸酐和聚胺,(c)通过取代的琥珀酸酐与多元醇、氨基醇、聚胺或其混合物反应而制得的含羟基聚酯分散剂。或者,该钛酸酯-琥珀酸酯中间体可以与其它试剂,如醇、氨基醇、醚醇、聚醚醇或者多元醇,或者脂肪酸反应,并且其产物或者直接使用以为润滑剂赋予 Ti,或者与上述琥珀酸类分散剂进一步反应。例如,1份(摩尔)钛酸四异丙酯(即异丙氧基钛)可以与2份(摩尔)聚异丁烯取代的琥珀酸酐在 140-150℃下反应 5-6 小时,而提供钛改性的分散剂或者中间体。所得物质(30g)可以与源自聚异丁烯取代的琥珀酸酐和多亚乙基多胺混合物(127g+ 稀释油)的琥珀酰亚胺分散

剂在 150℃ 下反应 1.5 小时,而制备钛改性的琥珀酰亚胺分散剂。

[0044] 在另一实施方案中,钛可以作为被钛盐化和 / 或螯合到钛上的甲苯基三唑低聚物提供。甲苯基三唑的表面活性使得它可以充当钛的输送体系,从而赋予如本文其它处描述的钛的性能优点以及甲苯基三唑的抗磨性能。在一个实施方案中,该物质可以通过首先在惰性溶剂中混合甲苯基三唑 (1.5eq) 和甲醛 (1.57eq),随后加入二乙醇胺 (1.5eq),然后十六烷基琥珀酸酐 (1.5eq) 和催化量的甲磺酸,同时加热并除去缩合水而制得。这种物质可以称为“低聚物”。这种中间体可以与异丙氧基钛 (0.554eq) 在 60℃ 下反应,随后真空汽提而提供红色粘稠产物。

[0045] 还可以提供其它形式的钛,例如表面改性的二氧化钛纳米颗粒,如 Q. Xue 等, Wear 213, 29-32, 1997 (Elsevier Science S.A.) 更详细描述的那样,该文献公开了平均直径为 5nm, 经 2-乙基己酸表面改性的 TiO_2 纳米颗粒。据说这种有机烃链封端的纳米颗粒在非极性和弱极性的有机溶剂中分散良好。它们的合成在 K. G. Severin 等, Chem. Mater. 6, 8990-898, 1994 中有更详细的描述。

[0046] 在一个实施方案中,钛并不是长链聚合物 (即高分子量聚合物) 的一部分或者没有附于其上。因此,在这些情况下,钛物质可以具有小于 150,000 或者小于 100,000 或者 30,000 或者 20,000 或者 10,000 或者 5000, 或者 3000 或者 2000, 例如大约 1000 或者小于 1000 的数均分子量。如上公开的提供钛的非聚合物的分子量范围一般将低于此类聚合物的分子量范围。例如,如可以容易计算的那样,四烷氧基钛,如异丙氧基钛可以具有 1000 或者更少, 或者 300 或者更少的数均分子量。如上所述的钛改性的分散剂可以包括数均分子量为 3000 或更少, 或者 2000 或更少, 例如大约 1000 的烃基取代基。

[0047] 存在于润滑剂中的钛的量通常是至少 25 重量 ppm (作为金属 Ti)。认为此种量 (结合下述硼的量) 赋予使用它们的润滑剂显著改进的氧化稳定性。钛的量还可以是至少 50 或至少 75ppm。钛的适合的量因此包括 75 到 1000ppm, 或 85 到 500 或到 250 或到 200 或到 150ppm。

[0048] 这些量可以随所研究的具体体系而变化,并且在一定程度上可能受与钛结合的阴离子或者络合剂的影响。此外,要使用的具体钛化合物的用总量取决于与钛结合的阴离子或者络合基团的相对重量。例如,异丙氧基钛一般以含 16.8 重量% 钛的形式市售。因此,如果要提供 85-150ppm 的钛量,则要使用大约 506 到大约 893ppm (即,大约 0.05 到大约 0.09 重量%) 的异丙氧基钛,以此类推。

[0049] 同样,通过使用不同的特定钛化合物,即具有不同的化合物阴离子部分或者络合部分,可以获得不同的性能好处。例如,表面改性的 TiO_2 颗粒可以赋予摩擦和磨损性能。类似地,被钛盐化和 / 或螯合到钛的甲苯基三唑低聚物可以赋予抗磨性能。以类似方式,包含较长链阴离子部分或者含有磷或者其它抗磨元素的阴离子部分的钛化合物可以通过阴离子的抗磨性而赋予抗磨性能。实例将包括新癸酸钛; 2-乙基己氧基钛; 2-丙醇根 • 三-异十八烷酸根 -O 合钛 (IV) (titanium(IV) 2-propanolato, tris-isooctadecanato-0); 2,2(二-2-丙烯醇根甲基)丁醇根 • 三新癸酸根 -O 合钛 (IV) (titanium(IV) 2,2(bis-2-propenolatomethyl)butanolato); 2-丙醇根 • 三(二辛基)磷酸根 -O 合钛 (IV) (titanium(IV) 2-propanolato, tris(dioctyl)phosphato-0); 和 2-丙醇根 • 三(十二烷基)苯硫酸根 -O 合钛 (IV) (titanium(IV) 2-propanolato, tris(dodecyl)

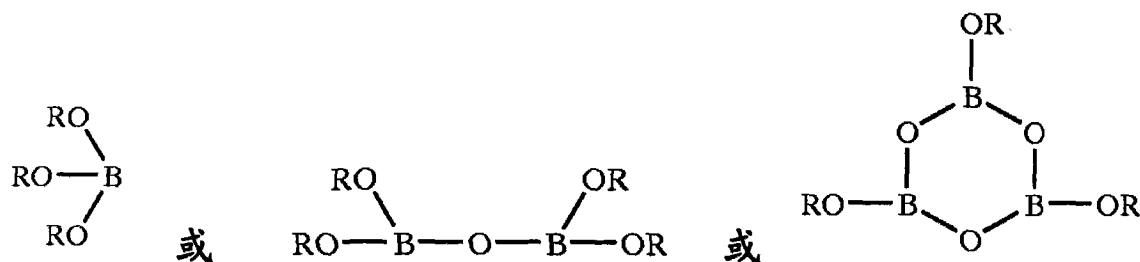
benzenesulfonato-0)。当使用任意的这种赋予抗磨性的物质时,它们的用量可适合赋予(并且应该实际上赋予)比用不含这样的化合物的润滑剂组合物的表面更大的表面磨损降低。

[0050] 在在在某些实施方案中,含钛物质可以选自烷氧基钛、钛改性分散剂、芳族羧酸(例如苯甲酸或者烷基取代的苯甲酸)的钛盐,和含硫酸(例如式 $R-S-R'-CO_2H$ 的那些,其中 R 是烃基且 R' 是亚烃基)的钛盐。

[0051] 可以用任何方便的方式将钛化合物提供给润滑剂组合物,例如通过加入到其它已完成的润滑剂中(最后处理(top-treating)),或者通过将钛化合物以浓缩物形式预混在油或其它合适的溶剂中,任选地与一种或多种其它组分,如抗氧化剂、摩擦改进剂例如甘油单油酸酯、分散剂例如琥珀酰亚胺分散剂或者清净剂例如高碱性硫化酚盐清净剂一起预混。一般与稀释油一起的这些其它组分可以通常包含在添加剂包中,有时称之为 DI(清净剂-抑制剂)包。

[0052] 本发明组合物还含有可溶性硼化合物如硼酸酯形式的硼。硼酸酯(亦称为(硼酸的酯))抗磨剂可以是由以下式中一个或多个表示的一种或多种化合物:

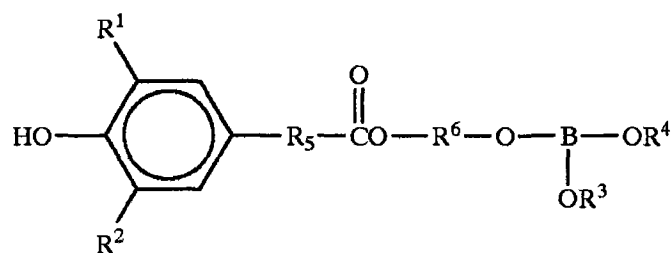
[0053]



[0054] 其中每个 R 可以独立地为有机基团,且任何两个相邻 R 基团可以一起形成环状基团。此类物质可以是硼酸与醇的产物。可以使用两种或更多种前述物质的混合物。在一个实施方案中,每个 R 可以独立地为烃基。各式中的 R 基团中的碳原子总数可足以使该化合物可溶于基础油。通常,R 基团中的碳原子总数可以为至少 8,在一个实施方案中至少 10,在一个实施方案中至少 12。对 R 基团中所需的碳原子总数可以没有限制,但具有实际意义的上限可以是 400 或 500 个碳原子。在一个实施方案中,每个 R 基团可以独立地为具有 1 至 100 个碳原子,在一个实施方案中 1 至 50 个碳原子,在一个实施方案中 1 至 30 个碳原子,在一个实施方案中 1 至 10 个碳原子的烃基,条件是 R 基团中的碳总数可以为至少 8。每个 R 基团可以彼此相同,但它们也可以不同。有用的 R 基团的实例可以包括异丙基、正丁基、异丁基、戊基、1,3-二甲基-丁基、2-乙基-1-己基(例如 2-乙基己醇)、异辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、2-戊烯基、十二碳烯基、苯基、萘基、烷基苯基、烷基萘基、苯基烷基、萘基烷基、烷基苯基烷基和烷基萘基烷基。

[0055] 在一个实施方案中,硼酸酯可以是由下式表示的化合物:

[0056]

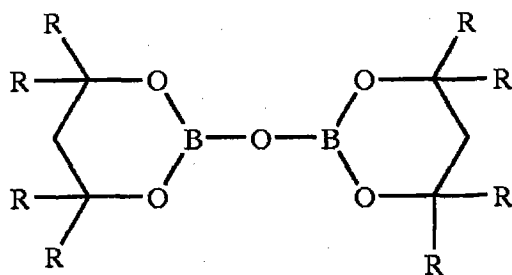


[0057] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为具有 1 至 12 个碳原子的烃基； R_5 和 R_6 独立地为具有 1 至 6 个碳原子，在一个实施方案中 2 至 4 个碳原子，在一个实施方案中 2 或 3 个碳原子的亚烷基。在一个实施方案中， R_1 和 R_2 可以独立地含有 1 至 6 个碳原子，在一个实施方案中各自可以是叔丁基。在一个实施方案中， R_3 和 R_4 独立地为具有 2 至 12 个碳原子，在一个实施方案中，8 至 10 个碳原子的烃基。在一个实施方案中， R_5 和 R_6 独立地是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0058] 有用的硼酸酯可以从 Crompton Corporation 以商品名 LA-2607 获得。这种物质可以归为具有上面表示的结构的现象硼酸酯，其中 R^1 和 R^2 各自是叔丁基， R^3 和 R^4 是具有 2-12 个碳原子的烃基， R^5 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， R^6 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0059] 在一个实施方案中，硼酸酯可以是由下式表示的化合物：

[0060]

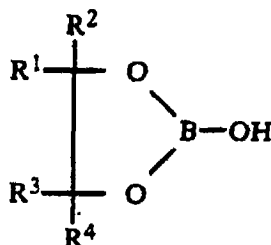


[0061] 其中 R 基团独立地是氢或烃基。各烃基可以含有 1 至 12 个碳原子，在一个实施方案中 1 至 4 个碳原子。实例是 2,2'-氧基-双-(4,4,6-三甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环己烷)。

[0062] 在一个实施方案中，硼酸酯可以是由式 $\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 或 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 表示的化合物。有用的含硼化合物可以从 Mobil 以商品名 MCP-1286 获得。

[0063] 其它硼酸酯包括硼酸化环氧化物，如此命名是因为它们可以通过使环氧化物与硼源反应制备。此种物质可以由下式以及其它结构表示：

[0064]



[0065] 其中各 R_s 是氢或烃基。硼酸化环氧化物一般是一种或多种反应性硼化合物例如硼酸或三氧化二硼或某些硼酸酯与至少一种环氧化物的反应产物。所述环氧化物一般是具有 8 到 30，或 10 到 24，或 12 到 20 个碳原子的脂族环氧化物。有用的脂族环氧化物的实例包括庚基环氧化物、辛基环氧化物、油基环氧化物等。也可以使用环氧化物的混合物，例如

具有 14 到 16 个碳原子和 14 到 18 个碳原子的环氧化物的市售混合物。硼酸化脂肪环氧化物是众所周知的并且公开在美国专利 4, 584, 115 中。

[0066] 硼酸酯化合物通常将以足够为润滑油组合物提供至少 70 重量 ppm 的硼浓度（以 B 计）的浓度用于润滑油组合物。当与如前所述的钛化合物组合使用时，此种量认为赋予优异的氧化性能。硼的适合的范围可以包括 70 到 1000ppm，或 85 到 500 或到 250 或到 200 或到 150ppm。

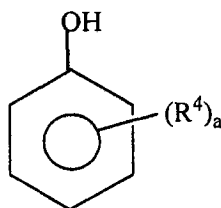
[0067] 其它类型的硼化合物包括硼酸化分散剂例如美国专利 6, 596, 672（参见第 13 和 14 栏）以及美国专利 3, 000, 916 ; 3, 087, 936 ; 3, 254, 025 ; 3, 282, 955 ; 3, 313, 727 ; 3, 491, 025 ; 3, 533, 945 ; 3, 666, 662 和 4, 925, 983 中更详细描述的那些。

[0068] 前述组分可以直接添加到润滑油组合物中。然而，在一个实施方案中，它们可以用基本惰性的、通常为液体的有机稀释剂稀释，例如矿物油、合成油（例如二羧酸的酯）、石脑油、烷基化的（例如 C_{10} - C_{13} 烷基）苯、甲苯或二甲苯，以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物可以含有 1% 至 99 重量%，在一个实施方案中 10% 至 90 重量%的稀释剂。

[0069] 本发明制剂中的另一种组分是抗氧化剂。虽然某些抗氧化剂可以含有钛，但是这种组分意欲不是含钛抗氧化剂。也就是说，尽管含 Ti 抗氧化剂可能存在或可能不存在于润滑剂中，但这种情况下，将存在不同或者其它的不含钛的抗氧化剂。

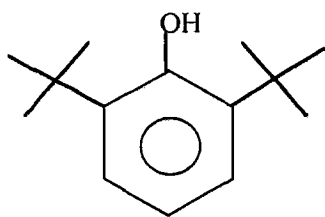
[0070] 抗氧化剂包括酚类抗氧剂，其可以具有如下通式：

[0071]



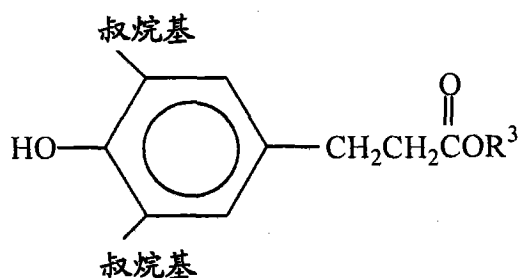
[0072] 其中 R^4 是含 1 到 24，或者 4 到 18 个碳原子的烷基，a 是 1 到 5 或者 1 到 3，或者 2 的整数。该酚可以是包含 2 或者 3 个叔丁基的丁基取代酚，例如：

[0073]



[0074] 对位还可以被烃基或者桥接两个芳环的基团占据。在某些实施方案中，对位被含酯基团占据，例如下式的抗氧化剂：

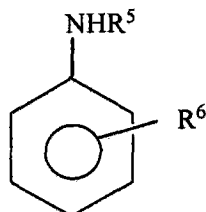
[0075]



[0076] 其中 R^3 是含有例如 1 到 18 个或者 2 到 12 个或者 2 到 8 个或者 2 到 6 个碳原子的烃基,例如烷基;叔烷基可以是叔丁基。此类抗氧化剂更详细地描述在美国专利 6,559,105 中。

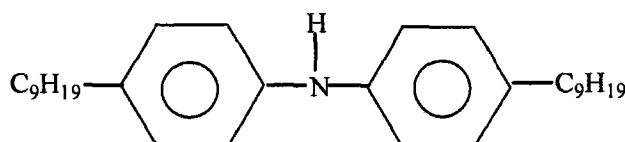
[0077] 抗氧化剂还包括芳族胺,例如下式的那些:

[0078]



[0079] 其中 R^5 可以是芳族基团,例如苯基,萘基或者被 R^7 取代的苯基,并且 R^6 和 R^7 可以独立地是氢或者含 1 到 24 或者 4 到 20 或者 6 到 12 个碳原子的烷基。在一个实施方案中,芳族胺抗氧化剂可以包括烷基化二苯胺,例如下式的壬基化二苯胺,或者二壬基化二苯胺和单壬基化二苯胺的混合物。

[0080]



[0081] 抗氧化剂还包括硫化烯烃,例如单或者二硫化物或者其混合物。这些物质具有的硫化物连接部分一般具有 1 到 10 个硫原子,例如 1 到 4 个或者 1 个或者 2 个硫原子。可以被硫化形成本发明的硫化有机组合物的物质包括油、脂肪酸和酯、烯烃和由其制得的聚烯烃、萜烯或者 Diels-Alder 加合物。某些这样的硫化物质的制备方法的细节可以参见美国专利 No. 3,471,404 和 4,191,659。

[0082] 钼化合物也可以充当抗氧化剂,并且这些物质还可以提供各种其它功用,如作为抗磨剂。在润滑油组合物中使用含钼和硫的组合物作为抗磨剂和抗氧化剂是已知的。例如,美国专利 No. 4,285,822 公开了包含含钼和硫的组合物润滑油组合物,该含钼和硫的组合物如下制备:(1) 合并极性溶剂、酸性钼化合物和油溶性碱性氮化合物,以形成含钼的络合物和(2) 将该络合物与二硫化碳接触,以形成含钼和硫的组合物。钼基抗氧化剂可以存在或者可以不存在。在某些实施方案中,润滑剂制剂包含少量或者不含钼,例如含有小于 500,或者小于 300 或者小于 150 或者小于 100 或者小于 50 或者小于 20 或者小于 10 或者小于 5 或者小于 1 重量 ppm 的 Mo。

[0083] 抗氧化剂的典型用量当然将取决于具体的抗氧化剂和它的个体有效性,但示例性总量可以是 0.01 到 5 重量%,或者 0.15 到 4.5% 或者 0.2 到 4% 或 0.4 到 3%。这些量可以是单一抗氧化剂(例如,芳族胺抗氧化剂)或多种抗氧化剂的量。另外,可以存在多于一种的抗氧化剂,并且这些抗氧化剂的某些组合就其组合后的总效果方面可以是协同的。

[0084] 另一种组分是含金属清净剂,其不是含 Ti 清净剂。同样,这不是指不存在含钛清净剂或上述钛化合物不能为清净剂形式。相反,这指的是清净剂将不同于任何含 Ti 清净剂。清净剂通常是高碱性物质,但是它们也可以是中性的盐。高碱性物质,或者称为高碱性或者过碱性盐,一般是单相、均匀的牛顿体系,其特征在于金属含量超过按照化学计量中和金

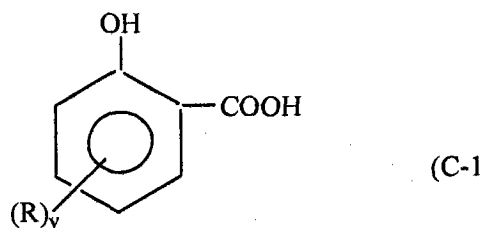
属和与该金属反应的特定酸性有机化合物所存在的量。高碱性物质是通过使酸性物质（一般是无机酸或者低级羧酸，优选二氧化碳）与包含酸性有机化合物、含有至少一种对所述酸性有机物质而言惰性的有机溶剂（例如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯）的反应介质、化学计量过量的金属碱（例如 Ca、Mg、Ba、Na 或者 K 化合物，以及其它金属）和促进剂例如酚或者醇的混合物反应而制得的。所述酸性有机物质往往具有足够数目的碳原子，以提供一定程度的在油中的溶解度。过量金属的量通常用“金属比”表示。术语“金属比”是金属的总当量与酸性有机化合物当量的比值。中性金属盐的金属比为 1。金属含量是正盐中所存在金属的 4.5 倍的盐具有 3.5 当量的金属过量，或者说其金属比为 4.5。

[0085] 这种高碱性物质是本领域技术人员熟知的。描述用于制备诸如长链烷基苯磺酸的磺酸的碱性盐，羧酸的碱性盐，酚、包括高碱性硫化酚（硫桥接的酚）的碱性盐，膦酸的碱性盐，及这些物质中任意两种或更多种的混合物的技术的专利包括美国专利 2,501,731；2,616,905；2,616,911；2,616,925；2,777,874；3,256,186；3,384,585；3,365,396；3,320,162；3,318,809；3,488,284 和 3,629,109。

[0086] 基于其它基质，或更具体的说，酸性基质的清净剂包括水杨酸盐、salixarates 和水杨苷。典型的水杨酸盐清净剂是具有足够长的烃取代基以促进油溶解性的金属高碱性水杨酸盐。烃基取代的水杨酸可以通过相应的酚，通过其碱金属盐与二氧化碳的反应制得。烃取代基可以是对羧酸盐或者酚盐清净剂所述的那些。

[0087] 更具体地说，烃取代的水杨酸可以由下式表示：

[0088]



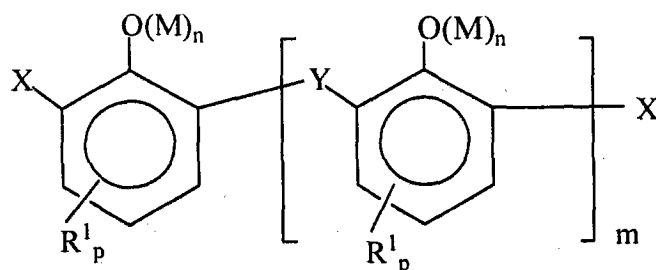
[0089] 其中每个 R 是脂族烃基，y 独立地是 1、2、3 或 4，条件是 R 和 y 满足由 R 基提供的碳原子的总数是至少 7 个碳原子。在一个实施方案中，y 是 1 或 2，在一个实施方案中，y 是 1。由 R 基提供的碳原子的总数可以是 7-50，在一个实施方案中是 12-50，在一个实施方案中是 12-40，在一个实施方案中是 12-30，在一个实施方案中是 16-24，在一个实施方案中是 16-18，在一个实施方案中是 20-24。在一个实施方案中，y 是 1 且 R 是含 16-18 个碳原子的烷基。高碱性水杨酸清净剂及其制备更详细地描述在美国专利 No. 3,372,116 中。

[0090] 在一个实施方案中，金属盐是“M7101”，它是 Infineum USA LP 供应的产品，称为分散在油中的水杨酸钙，它具有 168 的 TBN、6.0 重量%的钙含量、40 重量%的稀释油浓度。

[0091] 在一些实施方案中，水杨酸盐清净剂的使用因种种原因可能是有利的。水杨酸盐清净剂是不含硫的，因而在降低润滑剂中存在的硫的量方面是有利的。此外，已经观察到，甚至非常低水平的钛（例如，20ppm）也能降低主要含水杨酸盐清净剂的制剂中的沉积物形成。相同水平的钛在主要含磺酸盐、酚盐或 salixarate 清净剂的相似制剂中可能不太有效或是无效的。

[0092] Salixarate 和水杨苷衍生物清净剂更详细地描述在美国公开申请 2004/0102335 中。水杨苷清净剂可以由下式表示：

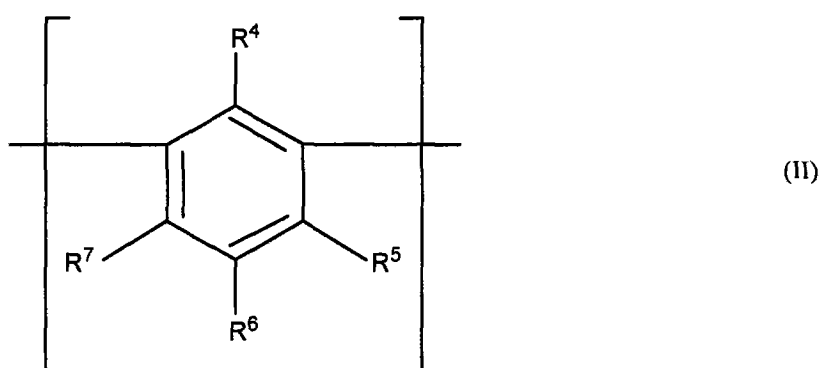
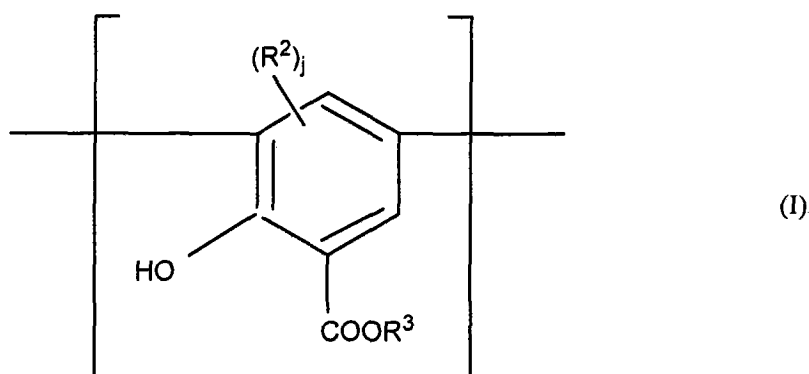
[0093]



[0094] 其中 X 包括 $-\text{CHO}$ 或者 $-\text{CH}_2\text{OH}$, Y 包括 $-\text{CH}_2-$ 或者 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 并且其中, 在典型的实施方案中, 这种 $-\text{CHO}$ 基团占 X 和 Y 基团的至少 10 摩尔%; M 是有价态的金属离子, 一般是一价或者二价。各个 n 独立地是 0 或者 1。R¹ 是一般含 1 到 60 个碳原子的烃基, m 是 0 到 10, 并且当 $m > 0$ 时, X 基团之一可以是 H; 各个 p 独立地是 0, 1, 2 或者 3, 优选 1; 所有 R¹ 基团中的总碳原子数一般为至少 7。当 n 是 0 时, M 由 H 代替以形成未中和的酚 $-\text{OH}$ 基。优选的金属离子 M 是单价金属离子, 例如锂、钠、钾, 以及二价离子, 例如钙或者镁。水杨苷衍生物和它们的制备方法更详细地描述在美国专利 No. 6, 310, 009 中。

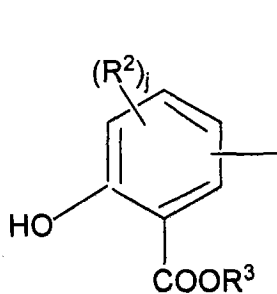
[0095] salixarate 清净剂 (含水杨酸盐结构部分的清洁剂的实例, 连同水杨酸盐清净剂一起) 可以由基本线性的包含至少一个式 (I) 或式 (II) 单元的化合物表示:

[0096]

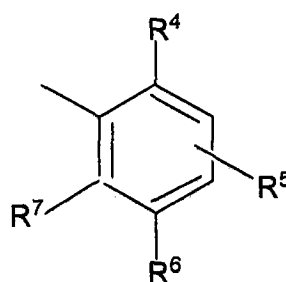


[0097] 该化合物的每一端具有式 (III) 或者式 (IV) 的端基:

[0098]



(III)



(IV)

[0099] 这样的基团由二价桥联基团 A 连接,对于每个连接,A 可以相同或者不同。在上式 (I)-(IV) 中, R^3 是氢或者烃基; R^2 是羟基或者烃基, j 是 0、1 或者 2; R^6 是氢、烃基或者杂原子取代的烃基;或者 R^4 是羟基且 R^5 和 R^7 独立地是氢、烃基或者杂原子取代的烃基,或者 R^5 和 R^7 都是羟基且 R^4 是氢、烃基或者杂原子取代的烃基;条件是 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中至少一个是含至少 8 个碳原子的烃基;并且其中该分子平均包含单元 (I) 或者 (III) 中的至少一个和单元 (II) 或者 (IV) 中的至少一个,并且该组合中单元 (I) 和 (III) 的总数与单元 (II) 和 (IV) 的总数的比值为 0.1 : 1 到 2 : 1。每次出现时可以相同或者不同的二价桥联基团“A”包括 $-\text{CH}_2-$ (亚甲基桥)和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (醚桥),二者都可以源自甲醛或者甲醛等同物(例如聚甲醛、福尔马林)。salixarate 衍生物和它们的制备方法更详细地描述在美国专利 No. 6, 200, 936 和 PCT 公开 WO 01/56968 中。据信,salixarate 衍生物具有主要是线性而非大环的结构,但是术语“salixarate”意在涵盖这两种结构。

[0100] 清净剂的量通常可以是 0.1 到 5.0 重量%,以无油基础计。由于许多清净剂含有 30-50%的稀释油,所以这相当于例如大约 0.2 到 12 重量%的市售的油稀释的清净剂。在其它实施方案中,清净剂的量可以为 0.2 到 4.0 重量%或 0.3-3.0(无油)。所述量可以是单一清净剂或者多种清净剂的量。

[0101] 显然,清净剂可以基于上述任何金属以及通常可以基于其它金属。因此,钛基清净剂也有可能。因此,虽然某些清净剂可以含有钛,但本文中所述的清净剂不是含钛清净剂。也就是说,尽管含钛清净剂可以存在或可以不存在于本润滑剂中,但其如果存在的话,则将存在不同或者另外的不含钛的清净剂。当然,要认识到润滑剂内的金属离子可以从一种清净剂迁移到另一种清净剂中,以致如果最初加入的清净剂是非钛清净剂,则一段时间后其某些分子可能与钛离子结合。不能因清净剂中的偶然转移的钛离子的存在而否认这种非含钛清净剂的清净剂的存在。

[0102] 可以使用其它常规组分制备本发明的润滑剂,例如一般用于曲轴箱润滑剂中的那些添加剂。曲轴箱润滑剂一般可以含有下文所述组分的任意组分或者全部。

[0103] 一种这样的添加剂是不同于上述硼化合物,或与上述硼化合物一起使用的抗磨剂。这样的抗磨剂的实例包括含磷的抗磨/极压剂,例如金属硫代磷酸盐、磷酸酯及其盐,含磷酸、酯、醚和酰胺,和亚磷酸酯。含磷酸包括磷酸、膦酸、次膦酸以及包括二硫代磷酸和单硫代磷酸的硫代磷酸、硫代次膦酸和硫代膦酸。非含磷抗磨剂包括含钼化合物和硫化烯烃。

[0104] 含磷抗磨剂包括含磷酸酯,它们可以通过使一种或多种含磷酸或酸酐与含例如,1 到 30 或 2 到 24 或到 12 个碳原子的醇(包括各种类型的一元醇和二元醇和多元醇)反应

制得。这些醇（包括市售醇混合物）是公知的。这些含磷酸酯的实例包括磷酸三苯酯和磷酸三甲苯酯。

[0105] 在一个实施方案中，磷抗磨 / 极压剂可以是二硫代磷酸。二硫代磷酸可以由式 $(RO)_2PSSH$ 表示，其中每个 R 独立地是含例如 3 到 30 个碳原子，或至多 18，或 12，或 8 个碳原子的烃基。

[0106] 通过使金属碱与含磷酸酯反应制备含磷酸酯的金属盐。金属碱可以是能够形成金属盐的任何金属化合物。金属碱的实例包括金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硼酸盐。金属碱的金属包括第 IA、IIA、IB 到 VIIB 和 VIII 族金属（元素周期表的 CAS 版本）。这些金属包括碱金属、碱土金属和过渡金属。在一个实施方案中，金属是第 IIA 族金属，例如钙或者镁；IIB 族金属，例如锌；或者 VIIB 族金属，例如锰。在一个实施方案中，金属是镁、钙、锰或锌。金属也可以是钛，但是在某些实施方案中金属盐不是 Ti 盐。

[0107] 在一个实施方案中，含磷的抗磨 / 极压剂是金属硫代磷酸盐，或者金属二硫代磷酸盐。金属硫代磷酸盐通过本领域技术人员熟知的方法制备。金属二硫代磷酸盐的实例包括异丙基甲基戊基二硫代磷酸锌、异丙基异辛基二硫代磷酸锌、二（环己基）二硫代磷酸锌、异丁基 2-乙基己基二硫代磷酸锌、异丙基 2-乙基己基二硫代磷酸锌、异丁基异戊基二硫代磷酸锌、异丙基正丁基二硫代磷酸锌、二（环己基）二硫代磷酸钙和二（壬基）二硫代磷酸钡。

[0108] 在一个实施方案中，含磷抗磨剂是含磷的酰胺。含磷的酰胺可以例如通过硫代磷酸或者二硫代磷酸的酯与不饱和酰胺反应制得。不饱和酰胺的实例包括丙烯酰胺、N,N-亚甲基二（丙烯酰胺）、甲基丙烯酰胺、巴豆酰胺等等。含磷酸和不饱和酰胺的反应产物可以进一步与连接或者偶联化合物，例如甲醛或者聚甲醛反应。含磷的酰胺在本领域中是已知的并公开在美国专利 No. 4,670,169、4,770,807 和 4,876,374 中。

[0109] 在一个实施方案中，含磷抗磨 / 极压剂是含磷羧酸酯，包含至少一种亚磷酸酯。该亚磷酸酯可以是二或三烷基亚磷酸酯。在一个实施方案中，各烷基独立地包含 1 到 24 个碳原子，或者 1 到 18 个或者 2 到 8 个碳原子。亚磷酸酯和它们的制备已知，并且许多亚磷酸酯可商购。尤其有用的亚磷酸酯是亚磷酸氢二丁酯、亚磷酸氢二油基酯、亚磷酸氢二 (C_{14-18}) 酯和亚磷酸三苯酯。

[0110] 其它含磷的抗磨剂包括硫代磷酸三苯基酯、以及二硫代磷酸酯，例如混合 O, O-(2-甲基丙基，戊基)-S-甲氧羰基乙基二硫代磷酸酯和 O, O-二异辛基-S-甲氧羰基乙基-二硫代磷酸酯。

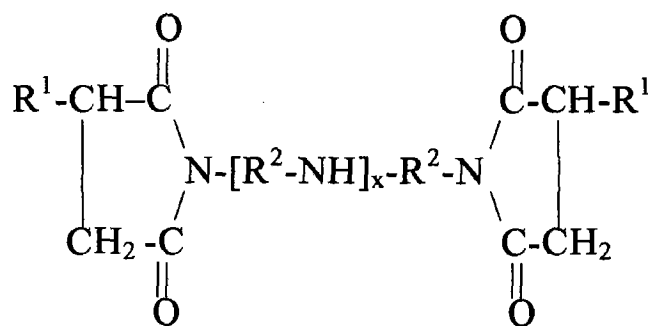
[0111] 此类含磷抗磨剂更详细地描述在美国公开申请 2003/0092585 中。

[0112] 含磷抗磨剂的合适用量在某种程度上取决于所选定的具体试剂和它的有效性。然而，在某些实施方案中，它可以以向组合物提供 0.01 到 0.2 重量 % 磷的量，或者以向组合物提供 0.015 到 0.15 或者 0.02 到 0.1 或者 0.025 到 0.08 % 磷的量存在。对于亚磷酸二丁酯，例如 $((C_4H_9O)_2P(O)H)$ ，其含有大约 16 重量 % 的 P，因而合适用量可以包括 0.062 到 0.56 %。对于典型的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDP)，其可以含有 11 % P（以无油基础计算），它的合适用量可以包括 0.09 到 0.82 %。据信，本发明的好处有时可能在含有较少量的 ZDP 和其它锌、硫和磷（例如小于 1200、1000、500、100 或甚至 50ppm 磷）的来源的那些制剂中更明显地实现。在某些实施方案中，磷的量可以是 50 到 500ppm 或者 50 到 600ppm。

[0113] 其它抗磨剂可以包括二硫代氨基甲酸酯化合物。在一个实施方案中,含二硫代氨基甲酸酯的组合物源自于二戊胺或二丁胺与二硫化碳反应,形成二硫代氨基甲酸或者盐的反应产物,该反应产物最终与丙烯酰胺反应。这种试剂或者全部抗磨剂的量可以类似于以上对含磷试剂所述的那样,例如在某些实施方案中,为 0.05 到 1 重量%。

[0114] 分散剂是润滑剂领域熟知的,主要包括所谓的无灰型分散剂和聚合物分散剂。无灰型分散剂的特征在于极性基团连接到分子量较高的烃链上。典型的无灰分散剂包括含氮分散剂,例如 N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺,其具有各种化学结构,一般包括下式:

[0115]

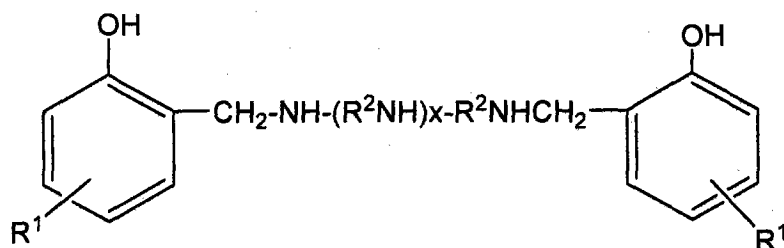


[0116] 其中每个 R^1 独立地是烷基,通常是分子量为 500-5000 的聚异丁烯, R^2 是亚烷基,通常是亚乙基 (C_2H_4)。这种分子通常由烯基酰化剂与聚胺反应得到,并且在这两个部分之间的各种连接基除了上面所示的简单酰亚胺结构之外,可以包括各种酰胺和季铵盐。琥珀酰亚胺分散剂更全面描述在美国专利 4,234,435 和 3,172,892 中。

[0117] 另一类无灰分散剂是高分子量酯。这些物质与上述琥珀酰亚胺类似,不同之处在于它们可以看作通过烃基酰化剂和脂族多元醇,例如甘油、季戊四醇或者山梨糖醇反应制得。此类物质更详细地描述在美国专利 3,381,022 中。

[0118] 另一类无灰分散剂是曼尼希碱。它们是通过较高分子量的烷基取代酚、亚烷基聚胺和醛(例如甲醛)的缩合而形成的物质。此类物质可以具有如下通式:

[0119]



[0120] (包括各种异构体等),并且更详细地描述在美国专利 3,634,515 中。

[0121] 其它分散剂包括聚合物分散剂添加剂,其一般是烃基聚合物,并且包含极性官能团以赋予聚合物分散性。

[0122] 分散剂还可以通过与任何各种试剂反应而后处理。这些试剂包括脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。美国专利 4,654,403 列出了这种处理的详细内容。

[0123] 本发明组合物中分散剂的量一般可以为 1 到 10 重量%,或者 1.5 到 9.0%,或者 2.0 到 8.0%,都以无油基础表示。

[0124] 本发明的组合物中可以包含粘度改进剂(有时也称为粘度指数改进剂或者粘度

改进剂)。粘度改进剂通常是聚合物,包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、二烯烃聚合物、聚烷基苯乙烯、酯化苯乙烯-马来酸酐共聚物、烯基芳烃-共轭二烯烃共聚物和聚烯烃。除了本发明中的那些以外,还具有分散和/或抗氧化性能的多官能粘度改进剂也是已知的,并且可以任选地额外用于本发明的产物中。

[0125] 其它可以任选地用在本发明润滑油中的添加剂包括倾点下降剂、极压剂、抗磨剂、颜色稳定剂和消泡剂。

[0126] 本发明组合物中可以包含的极压剂和腐蚀与氧化抑制剂的实例是氯化脂族烃、有机硫化物和多硫化物、含磷酯,包括亚磷酸二烃酯和三烃酯,以及钼化合物。

[0127] 本文所述的各种添加剂可以直接加到润滑剂中。然而,在一个实施方案中,可以用浓缩物形成量的基本为惰性,一般是液态的有机稀释剂,例如矿物油或者合成油(例如聚 α -烯烃)将其稀释以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物通常占本发明组合物的 0.1 到 80 重量%,并且可以额外包含本领域已知的或者如上所述的一种或多种其它添加剂。可以使用诸如 15%、20%、30%或者 50%或者更高浓度的添加剂。所谓的“浓缩物形成量”一般是指油或者其它溶剂的比全配制润滑剂中所存在的量要小的量,例如小于 85%或者 80%或者 70%或者 60%。添加剂浓缩物可以通过将所需组分通常在升高的温度下,一般最高 150℃或者 130℃或者 115℃下混合在一起而制得。

[0128] 因此,本发明的润滑组合物当用于润滑机械设备,例如发动机传动系统的表面时,例如车辆中传动系统的活动部分,包括内燃发动机部件的内表面时,可以防止发动机性能,发动机磨损,发动机清洁情况,发动机用油的沉积控制、过滤性能以及氧化中的一种或多种性能变差。可因此认为这种表面含有润滑剂组合物的涂层。

[0129] 待润滑的内燃发动机可以包括汽油燃料发动机、火花点火发动机、柴油发动机、压缩点火发动机、二冲程循环发动机、四冲程循环发动机、油底壳润滑发动机(sump-lubricated engines)、燃料润滑发动机、天然气燃料发动机、船用柴油机和固定式发动机。可以应用这些发动机的车辆包括汽车、卡车、越野汽车、海上运输工具、摩托车、全地域车辆和雪地车。在一个实施方案中,润滑的发动机是本领域技术人员熟知的重型柴油机,其可以包括油底壳润滑的、二冲程或四冲程循环发动机。这种发动机的发动机排量可以大于 3、大于 5 或者大于 7L。

[0130] 在本文中使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”以本领域技术人员熟知的一般含义使用。具体来说,它是指这样的基团,即其具有直接连接到分子其余部分的碳原子并主要具有烃性质。烃基基团的实例包括:

[0131] 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,和芳族-、脂族-、以及脂环族-取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中该环经由该分子的另一部份来完成(例如两个取代基一起形成环);

[0132] 取代的烃取代基,即,含有非烃基团的取代基,在本发明的范围中该非烃基团不会改变所述取代基的主要烃特征(如,卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和磺酰基(sulfoxy));

[0133] 杂取代基,即在本发明的范围中仍主要具有烃性质的在原本由碳原子组成的环或链中具有非碳原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮,并且杂取代基包括诸如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基的取代基。一般而言,在烃基中就每 10 个碳原子而言将存在不多于 2

个、优选不多于 1 个非烃取代基；通常，在所述烃基中不存在非烃取代基。

[0134] 众所周知，上述一些物质可以在最终制剂中相互作用，以致最终制剂的组分可能不同于最初添加的那些。例如，（例如清净剂的）金属离子可以迁移到其它分子的其它酸性或者阴离子部位。由此形成的产物，包括本发明组合物在其目标应用中形成的产物，可能不容易描述。不管怎样，所有这些改变和反应产物都包括在本发明范围内；本发明涵盖通过混合上述组分制备的组合物。

实施例

[0135] 制剂 A

[0136] 制备制剂以评价在硼酸酯存在下钛的影响。该制剂含有在矿物油中的以下添加剂（各自含有市售常规量的稀释油）：

[0137] 10.7%琥珀酰亚胺分散剂

[0138] 3.98%高碱性钙 salixarate、磺酸盐和酚盐清净剂

[0139] 2%粘度改进剂

[0140] 1.81%混合抗氧化剂

[0141] 1.1%二烷基二硫代磷酸锌

[0142] 0.2%倾点下降剂

[0143] 0.02%缓蚀剂

[0144] 0.01%消泡剂

[0145] 加上如下表所示的量的异丙氧基钛和硼酸酯（硼酸三（2-乙基己基）酯）。

[0146] 通过加压差示扫描量热法 (PDSC)，使用用于氧化诱导时间的工业标准试验 CECL85 对样品进行空气氧化试验。在这种试验中，测量样品加入槽中，该槽用空气加压到 690kPa(100psi) 并维持在 210℃直到通过热流检测到氧化现象。氧化诱导时间以分钟计。时间越长越好。

[0147]

实施例	1 *	2 *	3	4
硼酸烷基酯， % (ppm B)	0.13 (35)	0.26 (70)	0.13 (35)	0.26 (70)
异丙氧基 Ti， % (ppm Ti)	0 (0)	0 (0)	0.048 (81)	0.064 (108)
氧化诱导时间	107.2	109.3	128.4	148.7

[0148] *对比实施例

[0149] 结果表明，钛的存在导致氧化稳定性的改进。在硼酸酯（大约 70ppmB 以上）存在下的改进显著更好，这样的改进在没有 Ti 的情况下观察不到。

[0150] 模型研究进一步表明钛和硼的组合对氧化诱导时间的优点。基础制剂如对实施例 1-4 所示；钛化合物和硼化合物也如上述实施例那样。改变胺类抗氧化剂的量，并且也改变高和低 TBN 酚盐清净剂的相对量。这一研究表示在下表中：

[0151]

	硼	钛	胺类抗 氧化剂	Ca 酚盐 A	Ca 酚盐 B	PDSC (OIT)
实施例	ppm	ppm	wt. %	wt. %	wt. %	分钟
5	70	100	1.06	0.74	0.3	181.1
6	35	0	1.06	0.74	0.3	104.8
7	35	100	1.06	0.15	1.35	173.6
8	70	0	1.06	0.15	1.35	144.7
9	35	100	0.53	0.74	0.3	134.4
10	70	0	0.53	0.74	0.3	109.3
11	70	100	0.53	0.15	1.35	148.7
12	35	0	0.53	0.15	1.35	110.1
13	35	25	1.06	0.74	0.3	132.1
14	35	25	0.53	0.74	0.3	109.5
15	35	75	1.06	0.74	0.3	172.8
16	38	75	0.53	0.74	0.3	128.4
17	70	25	1.06	0.74	0.3	135.3
18	70	25	0.53	0.74	0.3	124.1
19	70	75	1.06	0.74	0.3	179.3
20	70	75	0.53	0.74	0.3	133.8
21	35	50	1.06	0.74	0.3	157.5
22	35	50	0.53	0.74	0.3	123.4
23	70	50	1.06	0.74	0.3	168.8
24	70	50	0.53	0.74	0.3	132.3
25	52.5	50	0.795	0.74	0.3	143.7

26	52.5	50	0.795	0.74	0.3	135.8
27	105	75	1.06	0.74	0.3	189.5
28	105	25	0.53	0.74	0.3	125.4

[0152] Ca 酚盐 A :硫化烷基酚钙清净剂, 255TBN(39%油)

[0153] Ca 酚盐 B :硫化烷基酚钙清净剂, 145TBN(27%油)

[0154] 胺类抗氧化剂 :壬基化二苯胺, 抗氧化剂

[0155] 结果表明具有高硼含量(例如, 52.5ppm 和以上或特别是 70ppm 和以上或特别是 105ppm 和以上)和高钛含量(例如, 50ppm 和以上或特别是 75ppm 和以上或特别是 100ppm 和以上)的流体通常显示显著改进的 PDSC 氧化诱导时间。

[0156] 上面涉及的每篇文献均通过引用并入本文。除了在实施例,或当另有明确说明时,本说明书中所述的物质量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应理解由词语“大约”修饰。除非另有说明,本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品级物质,它们可以包含异构体、副产物、衍生物和其它通常认为存在于商品级中的那些物质。然而,除非另有说明,每种化学组分的量在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出,所述溶剂或稀释油通常可存在于市售物质中。应该理解的是,本文给出的任何上限和下限的量、范围和比例可以独立地组合。类似地,本发明每种要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。本文所使用的表述“基本由... 构成”允许包括不会实质上影响所研究的组合物的基本和新颖特性的物质。