(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101875876 A
(43)申请公布日 2010.11.03

(21)申请号 201010145858.9

(22)申请日 2010.03.29

(30)优先权数据
12/416,198 2009.04.01 US

(71)申请人 英菲诺姆国际有限公司
地址 英国牛津郡

(72)发明人 B·R·埃尔维奇 N·Z·迪格斯
N·J·米尔内 N·A·马莱

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 林柏楠 张蓉珺

(51)Int.Cl.
C10M 141/12(2006.01)
C10M 135/06(2006.01)
C10M 161/00(2006.01)
C10N 40/25(2006.01)
C10N 30/10(2006.01)
C10N 30/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 20 页

(54)发明名称

润滑油组合物

(57)摘要

本发明涉及包含硫化酯的润滑油组合物，其具有良好抗氧化性能，同时保持腈弹性体密封相容性。

CN 101875876 A

1. 一种润滑油组合物，其包含主要量润滑粘度的油和次要量如下组分：

(a) 硫化酯，

(b) 主抗氧化剂，

(c) 二烃基二硫代磷酸金属盐，和

(d) 油溶性有机钼化合物，其向组合物提供不超过 50ppm 钼。

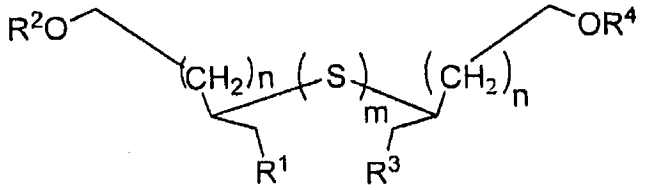
2. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中所述硫化酯为硫化脂肪酸酯。

3. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中所述硫化脂肪酸酯衍生自棕榈油、豆油、动物脂油或棕榈油、豆油与动物脂油的混合物。

4. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中所述硫化酯包含约 5- 约 15 质量%硫。

5. 根据权利要求 2 的润滑油组合物，其中所述硫化脂肪酸酯衍生自烯属含量为约 40 质量%的脂肪酸酯。

6. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中主要的硫化酯具有式 1 定义的结构：



式 1

其中 m = 3 至 5，n = 0 至 x，R^1 和 R^3 独立地使得其中亚甲基和硫结合的碳原子插到羰基上的总骨架链为 C_{12}-C_{24}，基团 R^2、R^4 和 R^5 独立地为 H 或烃基。

7. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中所述硫化酯向润滑油组合物提供约 0.05- 约 0.3 质量%硫。

8. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中所述主抗氧化剂为选自包括芳族胺、受阻酚、受阻双酚、二烷基二硫代氨基甲酸盐和吩噻嗪的组的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其中所述油溶性有机钼化合物向组合物提供不超过 50ppm 钼。

10. 根据权利要求 9 的润滑油组合物，其中所述油溶性有机钼化合物向组合物提供 2-40ppm 钼。

11. 根据权利要求 1 的润滑油组合物，其包含向组合物提供不超过 100ppm，优选不超过 80ppm 硼的含硼化合物。

润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油组合物，特别是用于汽车发动机的润滑油组合物，其显示良好抗氧化性能同时保持腈弹性体密封相容性和良好铜腐蚀性能。

背景技术

[0002] 多年来已开发用于汽车发动机的润滑油组合物包括各种添加剂以增强性能。近年来，环境考虑已导致对化学品的排放限制越发严格，同时消费者压力也导致越来越多的性能需求。

[0003] 存在许多类型的用于增强发动机性能的润滑油组合物添加剂。虽然特别添加剂可在发动机性能某个方面显示优点，但相同添加剂也会在其它方面具有有害效果。

[0004] 从性能和成本效率观点来看，通常用于内燃机润滑油组合物中的一种最有效的抗氧化剂和抗磨损剂包含二烃基二硫代磷酸金属盐。金属可为碱金属或碱土金属，或锌、铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。在这些中，最通常使用二烃基二硫代磷酸盐的锌盐 (ZDDP)。当这种化合物为特别有效的抗氧化剂和抗磨损剂时，这种化合物将磷、硫和灰引入发动机中，这会造成有害气体排放。因此，现在严格控制润滑油组合物中的磷、硫和灰的水平以降低环境冲突。特别是，二烃基二硫代磷酸金属盐显著有助于润滑油的磷含量。

[0005] 为降低润滑油组合物中的磷含量，通常限制润滑剂中的二烃基二硫代磷酸金属盐的量。然而，证明困难的是降低润滑油组合物中的二烃基二硫代磷酸金属盐的量而不导致不可接受的发动机性能的降低。

[0006] 过去，由于含硫化合物的抗氧化性能而考虑含硫化合物，但由于硫含量和它们与铜腐蚀和弱的腈弹性体密封相容性的相关性，含硫化合物不比二烃基二硫代磷酸金属盐有利。

[0007] 美国专利 No. 5,840,672 公开了一种用于包含含硫化合物的完全配制润滑剂的抗氧化剂体系，据称其具有极好的腈弹性体密封相容性。抗氧化剂组合物包含如下组合 :(A) 仲二芳基胺，(B) 至少一种硫化烯烃和或硫化受阻酚和 (C) 至少一种钼化合物。通常钼化合物以足以提供给润滑油组合物 60-1000ppm 钼的量存在。美国专利 No. 5,840,672 要求含硫化合物可用于组合物中而对腈弹性体密封不具有有害影响。由 US 5,840,672 的公开内容清楚地知道此组合物的所有三种元素的组合对于实现抗氧化性能且无有害的腈密封性能是必要的。这看起来钼化合物在美国专利 No. 5,840,672 的组合物中用作硫清除剂且因此控制存在于润滑剂中的活性硫的量，并从而控制腈密封性能。

[0008] 本发明优选实施方案的目的是提供一种得到抗氧化性能而不有害于腈密封性能且不导致金属腐蚀的替代方法。

发明内容

[0009] 发明简述

[0010] 本发明提供一种润滑油组合物，其包含主要量的润滑粘度的油和次要量如下组

分：

[0011] (a) 硫化酯，

[0012] (b) 主抗氧化剂，

[0013] (c) 二烃基二硫代磷酸金属盐，和

[0014] (d) 油溶性有机钼化合物，其向组合物提供不超过 50ppm 钼。

[0015] 除非另有说明，所有添加剂的量以基于活性成分（“a.i.”）的质量%报告，即与稀释剂或载体油无关

[0016] 硫化酯

[0017] 本发明硫化酯适当地为硫化烯烃酯。

[0018] 优选硫化酯为硫化脂肪酸酯。硫化脂肪酸酯可衍生自任何适合的脂肪酸，但优选植物油脂肪酸，例如但不限于棕榈油、玉米油、葡萄籽油、椰子油、棉籽油、小麦胚芽油、豆油、红花油、橄榄油、花生油、菜籽油和向日葵油，或动物油脂肪酸如动物脂油。硫化脂肪酸酯优选衍生自棕榈油、豆油或动物脂油，或棕榈油、豆油与动物脂油的混合物。硫化脂肪酸酯适当地基本仅包含脂肪酸酯且无其它硫化羧酸酯。

[0019] 适当地，脂肪酸酯的烯属含量为至少约 40 质量%，优选至少约 50 质量%，更优选至少约 55 质量%。脂肪酸酯的烯属含量可为至多 100 质量%。作为选择，脂肪酸酯的烯属含量可为不大于约 95 重量%，或不大于约 90 质量%，或不大于约 85 质量%。适当地，脂肪酸酯的烯属含量为约 40- 约 95 质量%，优选约 50- 约 90 质量%，更优选约 55- 约 80 质量%。

[0020] 适合的硫化酯为市售的，合适硫化酯的实例包括 Dover Chemical’sBase 10SE、Additin 4412F、Additin RC2310 或 Additin RC2410，所有都来自 Rhein Chemie，和来自 Arkema 的 Esterol 10SX。

[0021] 制备硫化材料的方法为熟知的。适合的方法例如描述于润滑剂添加剂：化学和应用 (Lubricant Additives：Chemistry and Applications)，Leslie RRudnick 编辑，第 9 章（硫载体 (Sulfur Carriers)-T.Rossrucker 和 Fessenbecker)，CPC Press 2003 中。该方法通常包括将不饱和酯起始材料与元素硫混合且在低或中等压力 (1-2bar) 下在大约硫熔点的温度加热。该反应可在催化剂存在下进行，或可在催化剂不存在下进行。

[0022] 优选硫化酯通过包括使酯在升高的温度下经受用氮气和 / 或氮气与氧气混合物喷射的方法制备。

[0023] 因为硫既提供抗氧化性，但也产生金属腐蚀和腈密封降解的有害效果，所以硫化酯的硫含量重要。另外，工业标准限制可存在于汽车发动机润滑油组合物中的硫的总量。

[0024] 硫化酯向润滑油组合物提供的硫的量将取决于硫化酯的硫含量和加入组合物中的硫化酯的量。

[0025] 因此，硫化酯适当地向润滑油组合物提供大于约 0.05 质量%，至少 0.08 质量%，优选至少 0.1 质量%，更优选至少约 0.15 质量%硫。适当地，硫化酯向润滑油组合物提供不大于约 0.3 质量%，优选不大于约 0.25 质量%，更优选不大于约 0.2 质量%硫。适当地，硫化酯向润滑油组合物提供大于 0.05- 约 0.3 质量%硫，优选 0.08-0.3 质量%硫。

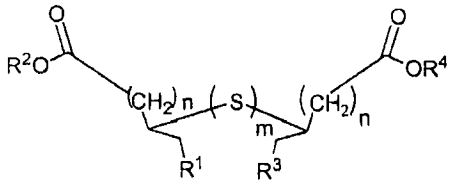
[0026] 硫化酯的硫含量适当地为至少约 5 质量%，优选至少约 7 质量%，更优选至少约 9 质量%硫。硫化酯的硫含量适当地为不大于约 20 质量%，优选不大于约 15 质量%，更优选

不大于约 12 质量%硫。适当地，硫化酯含约 8- 约 15 质量%硫。优选硫化酯含约 9- 约 12 质量%硫。有利地，硫化酯含约 10 质量%硫。任何合适方法可以用于确定硫化酯的硫含量。一个适当的方法是使用购自 LECO Corporation，USA 的 CHNS-932 元素分析器。

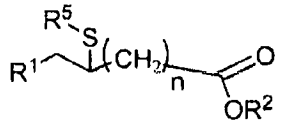
[0027] 由于本发明的硫化酯优选为硫化脂肪酸酯，并衍生自天然油，它会包括不同分子结构的混合物，包括一些未反应的（或未硫化的）脂肪酸酯。硫化酯将包括具有硫桥接基团的分子。硫化酯可包括一些分子，其中硫桥接基团主要包含 1-8 个硫原子。作为选择，或作为附加，硫化酯可包括具有硫桥接基团的分子，该硫桥接基团包含一个或多个包括硫醚基团、硫代杂环丙烷基团、硫醇、二硫杂丙环、噻吩基团或硫代羰基的基团。

[0028] 用于本发明的最优选硫化酯主要包括具有如下所示式 1 结构的硫化酯分子。本发明的硫化酯化合物可包括较少比例的具有以下所示式 2-7 结构的化合物。优选具有式 2-7 结构的化合物仅以杂质量存在。

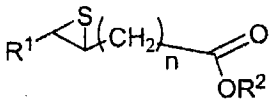
[0029]



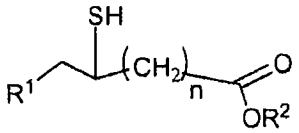
式 1



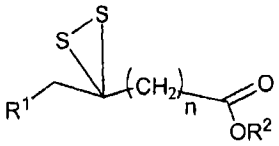
式 2



式 3



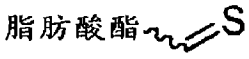
式 4



式 5



式 6



式 7

[0030] 虽然式 1 硫化酯可包括 m = 1 至 8，但是优选硫化酯组合物中以最高比例存在的分子包括其中 m = 3 至 5 的结构。

[0031] 基团 R^1 使得其中亚甲基和硫结合的碳原子插到羰基上的总骨架链为 C_{12}-C_{24}。基团 R^3 使得其中亚甲基和硫结合的碳原子插到羰基上的总骨架链为 C_{12}-C_{24}。基团 R^2、R^4 和 R^5 可为 H 或烃基（如下定义）。

[0032] 适当地，n = 0 至 18，优选 n = 0 至 12，更优选 n = 0 至 10 或 n = 0 至 8。有利地，大部分酯包含其中 n = 7 的分子。

[0033] 确定硫化酯材料的结构有许多不同方法。一种合适的方法使用高压液相色谱法 (HPLC) 将组合物分离成不同级分，然后使用质谱法分析各个级分 (LC-MS)。

[0034] 适当地，硫化酯材料无磷 (phosphorous free)。

[0035] 抗氧化剂

[0036] 抗氧化剂降低使用中基本原料劣化倾向，所述劣化可通过金属表面上的氧化产物如淤渣和清漆状沉积物以及粘度增长证明。

[0037] 抗氧化剂可根据官能度分成两组，即主抗氧化剂和辅助抗氧化剂。主抗氧化剂为清除自由基的抗氧化剂，其通过链终止反应抑制氧化。它们具有反应性 OH 或 NH 基团且通过将质子转移至自由基种而发生抑制。产生的基团稳定且不从聚合物链夺取质子。

[0038] 合适主抗氧化剂的实例包括受阻酚、优选具有 C_5-C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、无灰油溶性酚盐和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃、烷基取代的二苯胺、烷基取代的苯基和萘基胺、亚磷酯、金属硫代氨基甲酸盐、无灰硫代氨基甲酸盐和 U.S.4,867,890 所述油溶性铜化合物。本发明主抗氧化剂适当地为包括芳族胺、受阻酚、受阻双酚、二烷基二硫代氨基甲酸盐和吩噻嗪的组中的一种或混合物。优选主抗氧化剂为芳族胺和受阻酚的一种或混合物，特别是包括二芳基胺、苯二胺和受阻酚的组中的一种或多种。最优选其中烷基为 C_4-C_{20} 的二烷基取代的二苯胺如二壬基二苯胺和受阻酚如异辛基 -3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基肉桂酸盐及其混合物。

[0039] 由于辅助抗氧化剂将氢过氧化物分解成非自由基、非反应性且热稳定的产物，辅助抗氧化剂通常称作氢过氧化物分解剂。它们通常与主抗氧化剂组合使用以得到协同增效稳定效果。氢过氧化物分解剂防止氢过氧化物分裂成极具反应性的烷氧基和羟基。合适辅助抗氧化剂的实例包括有机磷化合物，包括三价磷化合物，例如亚磷酸盐和亚膦酸盐、硫醚和二硫代氨基甲酸钼。

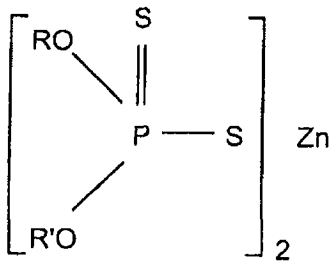
[0040] 适当地，主抗氧化剂基本不含硫。

[0041] 在本发明配制剂中，主抗氧化剂适当地以约 0.1- 约 5.0 质量%，优选约 0.25- 约 2.0 质量%，更优选约 0.5- 约 1.5 质量%的量存在。

[0042] 二烃基二硫代磷酸金属盐

[0043] 本发明二烃基二硫代磷酸盐为二烃基二硫代磷酸的油溶性盐且可由下式表示：

[0044]



[0045] 其中 R 和 R' 可为含 1-18，优选 2-12 个碳原子的相同或不同烃基，且包括基团如烷基、链烯基、芳基、芳基烷基、烷芳基和脂环族基团。特别优选作为基团 R 和 R' 的为具有 2-8 个碳原子的烷基。因此，基团可例如为乙基、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、苯基、丁基苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为得到油溶性，二硫代磷酸中的碳原子（即 R 和 R'）总数将通常为 5 或更大。二烃基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 因此可包括二烷基二硫代磷酸锌。ZDDP 为最常用于内燃机润滑油组合物中的抗氧化剂 / 抗磨损剂，且在通常的客车柴油发动机中配制以满足现行欧洲 ACEA 规范。虽然以上例证了二烃基二硫代磷酸锌，但也可使用二烃基二硫代磷酸盐的其它金属盐。

[0046] 本发明润滑油组合物适当地含引入至少约 0.01 质量%，优选至少约 0.02 质量%，更优选至少约 0.04 质量%磷 (phosphorous) 的量的 ZDDP（或其它二烃基二硫代磷酸金属盐）。适当地，二烃基二硫代磷酸金属盐提供不大于约 0.12 质量%，例如不大于约 0.1 质量%，优选不大于约 0.09 质量%，最优选不大于约 0.08 质量%磷 (phosphorous)。适当地，二烃基二硫代磷酸金属盐向润滑油组合物提供约 0.01- 约 0.1 质量%，优选约 0.02- 约 0.09 质量%，更优选约 0.04 质量%或 0.05 质量%至约 0.08 质量%磷 (phosphorus)。润滑油组合物的磷含量根据 ASTM D5185 的程序测定。

[0047] 钼化合物

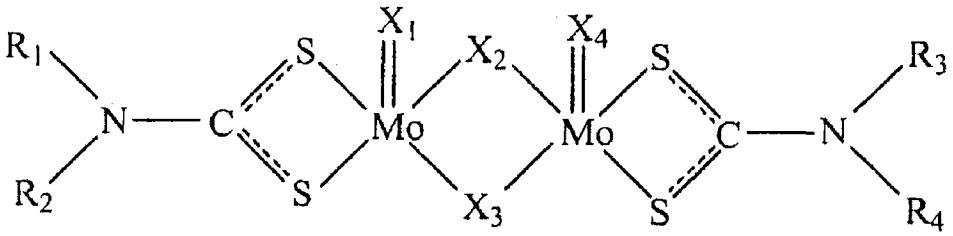
[0048] 本发明润滑油组合物可任选包含少量的一种或多种油溶性有机钼化合物。尽管有机钼添加剂具有一些抗氧化功能，本发明中有机钼化合物与硫化酯、主抗氧化剂和二烃基二硫代磷酸金属盐的组合意味着有机钼化合物可主要用作抗磨损添加剂。由于有机钼化合物主要用作抗磨损添加剂且不需要抗氧化性能，将通过有机钼化合物提供的所需钼的量相对低。

[0049] 适当地，有机钼化合物以向润滑油组合物提供不大于 50ppm 钼，优选不大于 40ppm 钼的量存在。虽然本发明不需要任何有机钼化合物以实现可接受的抗氧化性能，并且因此组合物可不包含钼，但是对于磨损性能而言一些钼可以为有利的，因此本发明润滑油组合物可包含至少 2ppm，优选至少 5ppm 钼。适当地，有机钼化合物以向润滑油组合物提供约 0- 约 50ppm 钼，优选约 2- 约 40ppm 钼的量存在。这些值基于润滑油组合物的重量。

[0050] 对于本发明润滑油组合物而言，可使用任何适合的油溶性有机钼化合物。优选使用二聚和三聚钼化合物。这种油溶性有机钼化合物的实例为二烷基二硫代氨基甲酸盐、二烷基二硫代磷酸盐、二烷基二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、羧酸盐等，及其混合物。特别优选二烷基硫代氨基甲酸钼。

[0051] 在本发明中适用作添加剂的二聚二烷基二硫代氨基甲酸钼为下式表示的化合物：

[0052]

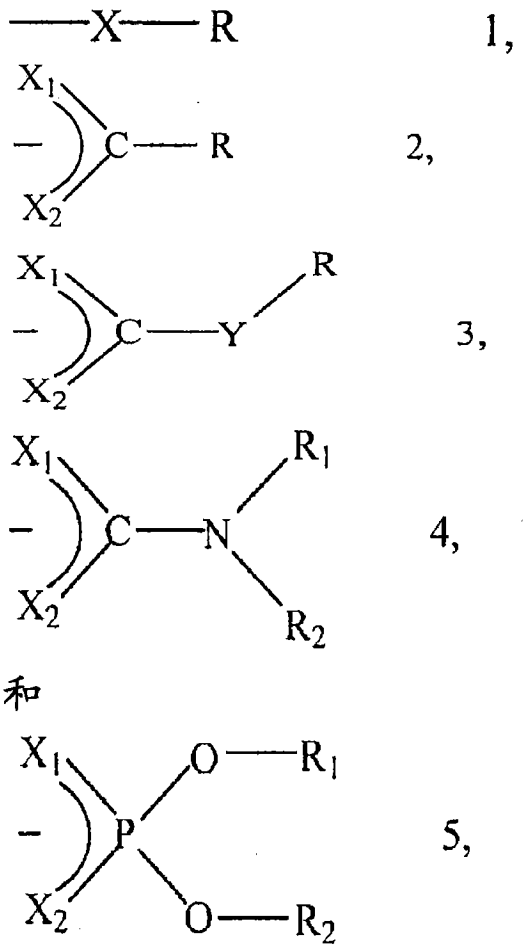


[0053] R_1-R_4 独立地表示直链、支化链或芳族烃基；X_1-X_4 独立地表示氧原子或硫原子。四个烃基，R_1-R_4 可相同或彼此不同。

[0054] 另一组用于本发明润滑组合物中的有机钼化合物为三核（三聚）钼化合物，尤其是式 $Mo_3S_kL_nQ_z$ 的那些及其混合物，其中 L 为独立地选择的具有有机基团的配体，所述有机基团具有足够数的碳原子以使化合物可溶于油中，n 为 1-4，k 为 4-7，Q 选自中性给电子化合物如水、胺、醇、膦和醚，z 为 0-5 且包括非化学计量值。在配体的所有有机基团中应存在至少 21 个总碳原子，例如至少 25 个，至少 30 个或至少 35 个碳原子。

[0055] 配体选自：

[0056]



和

[0057] 及其混合物，其中 X、X_1、X_2 和 Y 独立地选自氧和硫，且其中 R_1、R_2 和 R 独立地选自氢和有机基团，其可相同或不同。优选有机基团为烃基如烷基（例如其中连接在配体其余部分上的碳原子为伯或仲的）、芳基、取代的芳基和醚基团。更优选各个配体具有相同烃基。

[0058] 本说明书中所用的术语“烃基”表示碳原子直接连接在配体其余部分上的取代基且在本发明上下文中性质上主要为烃基。这种取代基包括如下：

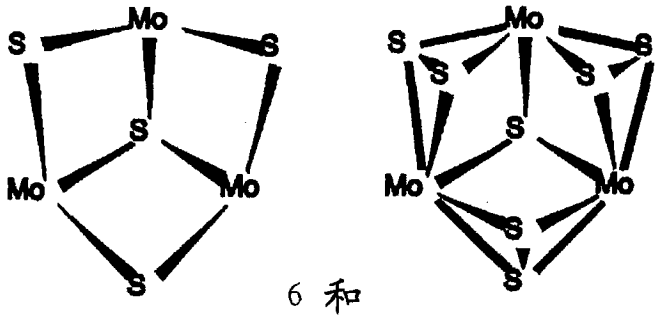
[0059] 1. 烃取代基，即脂族（例如烷基或链烯基）、脂环族（例如环烷基或环烯基）取代基、芳族 -、脂族 - 和脂环族取代的芳核等，以及其中环通过配体的其它部分完成的环状取代基（即任何两个所述取代基可一起形成脂环族基团）。

[0060] 2. 取代的烃取代基，即包含在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团的那些。本领域技术人员将知道适合的基团（例如卤素，尤其是氯和氟、氨基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、硫氧 (sulfoxy) 基等）。

[0061] 重要的是，配体的有机基团具有足以使化合物可溶于油中的碳原子数。例如每个基团中的碳原子数将通常为 1- 约 100，优选 1-30，更优选 4-20。优选的配体包括二烷基二硫代磷酸盐、烷基黄原酸盐、羧酸盐、二烷基二硫代氨基甲酸盐，及其混合物。最优选二烷基二硫代氨基甲酸盐。本领域技术人员将认识到化合物的形成需要选择具有适当电荷的配体以平衡芯的电荷（如下所述）。

[0062] 式 $Mo_3S_kL_nQ_z$ 的化合物具有由阴离子配体围绕的阳离子芯，其中阳离子芯由例如以下结构表示：

[0063]



6 和 7

[0064] 其净电荷为 +4。因此，为溶解这些芯，所有配体中的总电荷必须为 -4。优选 4 个单阴离子配体。不愿受任何理论束缚，认为两个或更多个三核芯会借助一个或多个配体结合或互相连接，且配体可为多齿的，即与一个或多个芯有多个连接。认为氧和 / 或硒可被取代用于芯中的硫。

[0065] 优选油溶性三核钼化合物且其可通过在适合的液体 / 溶剂中使钼源如 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$ 与适合的配体源如四烷基秋兰姆二硫化物反应而制备，其中 n 为 0-2 且包括非化学计量值。其它油溶性三核钼化合物可在适合的溶剂中钼源如 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot n(H_2O)$、配体源如四烷基秋兰姆二硫化物、二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐，和硫提取剂如氰根离子、亚硫酸根离子或取代的膦的反应期间形成。作为选择，三核钼 - 硫卤化物盐如 $[M']_2[Mo_3S_7A_6]$，其中 M' 为抗衡离子且 A 为卤素如 Cl、Br 或 I，可与配体源如二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐在适合的液体 / 溶剂中反应以形成油溶性三核钼化合物。适合的液体 / 溶剂可例如为水性的或有机的。

[0066] 所选择的配体必须具有足够数的碳原子以使化合物可溶于润滑组合物中。如这里所用术语“油溶性”并不表示化合物或添加剂必须以所有比例可溶于油中。它意指它们在使用、运输和储存中可溶。

[0067] 在本发明上下文中，通过如下制备的含硫化钼的组合物为有用的：(i) 使酸性钼化合物与选自琥珀酰亚胺、羧酸酰胺、烃基单胺、磷酰胺、硫代磷酰胺、曼尼希碱、分散剂粘度指数改进剂或其混合物的碱性氮化合物在极性促进剂的存在下反应以形成钼配合物，(ii) 使钼配合物与含硫化合物反应，由此形成含硫和钼的组合物。含硫化钼的组合物可通常表征为碱性氮化合物的钼 / 硫配合物。这些钼组合物的精确分子式不确定知道。然而，认为它们为其中化合价满足氧或硫原子的钼络合的化合物，或用于制备这些组合物的碱性含氮化合物的一个或多个氮原子的盐的化合物。

[0068] 润滑粘度的油

[0069] 润滑粘度的油可选自组 I、II、III 或 IV 基础原料、合成酯基础原料或其混合物。基础原料组在 American Petroleum Institute(API) 出版物“EngineOil Licensing and Certification System”，Industry Services Department，第 14 版，1996 年 12 月，附录 1，1998 年 12 月中定义。基础原料在 100℃下的粘度将优选 3-12，更优选 4-10，最优选 4.5-8mm^2/s(cSt.)。

[0070] (a) 组 I 矿物油基础原料含小于 90％饱和物和 / 或大于 0.03％硫且粘度指数为大于或等于 80 且小于 120，使用下表 A 所述测试方法测量。

[0071] (b) 组 II 矿物油基础原料含大于或等于 90％饱和物和小于或等于 0.03％硫且粘度指数为大于或等于 80 且小于 120，使用下表 A 所述测试方法测量。

[0072] (c) 组 III 矿物油基础原料含大于或等于 90％饱和物和小于或等于 0.03％硫且粘度指数为大于或等于 120，使用下表 A 所述测试方法测量。

[0073] (d) 组 IV 基础原料为聚 α 烯烃 (PAO)。

[0074] (e) 可使用的合适酯基础原料包括二羧酸（例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、链烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚体、丙二酸、烷基丙二酸、链烯基丙二酸等）与各种醇（例如丁醇、己醇、十二烷醇、2- 乙基己基醇、乙二醇、二甘醇、二甘醇单醚、丙二醇等）的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二 (e- 乙基己基）酯、富马酸二 - 正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛基酯、壬二酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二癸基酯、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚体的 2- 乙基己基二酯、通过 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四甘二醇和 2 摩尔 2- 乙基己酸反应形成的混合酯等。

[0075] 用作合成基础原料油的酯还包括由 C_5-C_{12} 单羧酸和多元醇和多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二聚季戊四醇和三聚季戊四醇等制得的那些。

[0076] 表 A- 测试基础原料的分析方法

[0077] 性能 测试方法

[0078] 饱和物 ASTM D 2007

[0079] 粘度指数 ASTM D 2270

[0080] 硫 ASTM D 2622，D 4294

[0081] D 4927 或 D 3120

[0082] 虽然认识到本发明润滑油组合物可包含一些组 I 基础原料作为一种或多种添加剂的载体油或稀释剂，润滑粘度的油优选基本不包含组 I 基础原料油。

[0083] 本发明润滑油组合物可进一步含一种或多种其它常规添加剂，包括但不限于分散剂、清洁剂、补充抗氧化剂、摩擦改进剂、倾点下降剂、粘度指数改进剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、消泡剂等。

[0084] 分散剂

[0085] 用于本发明上下文中的分散剂包括已知有效降低汽油和柴油发动机中使用时沉积物形成的含氮无灰（不含金属）的分散剂。用于本发明的无灰分散剂适当地包括具有能结合待分散粒子的官能团的油溶性聚合长链骨架。这种分散剂通常具有通常通过桥接基团连接到聚合物骨架链的胺、胺 - 醇或酰胺极性结构部分。合适的无灰分散剂可例如选自长链烃取代的单 - 和多羧酸或其酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉；长链烃的硫代羧酸酯衍生物；具有直接连接其上的多胺结构部分的长链脂族烃；和通过长链取代的酚与甲醛和聚亚烷基多胺缩合而形成的曼尼希缩合产物。

[0086] 适于本发明润滑油组合物的分散剂可衍生自聚链烯基取代的单 - 或二羧酸、酐或酯，所述分散剂具有数均分子量为至少 900 的聚链烯基结构部分且每聚链烯基结构部分具有大于 1.3-1.7，优选大于 1.3-1.6，最优选大于 1.3-1.5 个官能团（产生单 - 或二羧酸的结构部分）（中等官能度分散剂）。官能度 (F) 可根据下式测定：

[0087] $F = (SAP \times M_n)/((112,200 \times A.I.)-(SAP \times MW))$ (1)

[0088] 其中 SAP 为皂化值（即根据 ASTM D94 测量 1g 反应产物中的酸基团完全中和所消耗的 KOH 毫克数）；M_n 为起始烯烃聚合物的数均分子量；A. I. 为反应产物的百分数活性成分

（其余为未反应烯烃聚合物、羧酸、酐或酯和稀释液）；且 MW 为羧酸、酐或酯的分子量（例如对于琥珀酸酐为 98）。

[0089] 通常，各个产生单 - 或二羧酸的结构部分将与亲核基团（胺、醇、酰胺或酯极性结构部分）反应且聚链烯基取代的羧酸酰化剂中的官能团数将确定最终分散剂中的亲核基团数。

[0090] 本发明分散剂的聚链烯基结构部分的数均分子量为至少 900，适当地为至少 1500，优选 1800-3000，例如 2000-2800，更优选 2100-2500，最优选 2200-2400。分散剂的分子量通常根据聚链烯基结构部分的分子量表示，因为分散剂的精确分子量范围取决于大量参数，包括用于衍生分散剂的聚合物类型、官能团数和所用亲核基团类型。

[0091] 聚合物分子量，具体而言 $\overline{M}_n$，可通过各种已知技术测定。一种便利的方法为凝胶渗透色谱法 (GPC)，其还提供分子量分布信息（见 W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion LiquidChromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979）。特别是对于较低分子量的聚合物，其它用于测定分子量的方法为蒸气压渗透压测定法（例如见 ASTM D3592）。

[0092] 适于形成用于本发明组合物中的分散剂的聚链烯基结构部分优选具有窄分子量分布 (MWD)，也称作多分散性，这通过重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比确定。M_w/M_n 小于 2.2，优选小于 2.0 的聚合物最理想。合适聚合物的多分散性为 1.5-2.1，优选 1.6-1.8。

[0093] 用于形成本发明分散剂的合适烃或聚合物包括均聚物、互聚物或较低分子量烃。一类这种聚合物包括乙烯和 / 或至少一种式为 $H_2C = CHR^1$ 的 C_3-C_{28} α 烯烃的聚合物，其中 R^1 为包含 1-26 个碳原子的直链或支化链烷基且其中所述聚合物含碳碳不饱和，优选高度末端亚乙烯基不饱和。优选这种聚合物包括乙烯与至少一种上式 α 烯烃的互聚物，其中 R^1 为含 1-18 个碳原子的烷基，更优选为含 1-8 个碳原子的烷基，还更优选含 1-2 个碳原子的烷基。

[0094] 另一类有用的聚合物为通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合制备的聚合物。这类的常用聚合物包括通过丁烯含量为 35-75 重量％且异丁烯含量为 30-60 质量％的 C_4 精炼料流在路易斯酸如三氯化铝或三氟化硼的存在下聚合得到的聚异丁烯。制备聚正丁烯的单体的优选来源为石油原料流如 Raffinate II。这些原料为本领域所公开，如在美国专利 No. 4,952,739 中公开的。由于聚异丁烯可易于通过阳离子聚合而由丁烯料流（例如使用 $AlCl_3$ 或 BF_3 催化剂）得到，聚异丁烯为本发明最优选的骨架。这种聚异丁烯通常含沿着聚合物链的量为每聚合物链 1 个烯属双键的残余不饱和。优选实施方案使用由纯异丁烯料流或 Raffinate I 料流制备的聚异丁烯以制备具有与末端亚乙烯基烯烃的反应性异丁烯聚合物。优选称作高反应性聚异丁烯 (HR-PIB) 的这些聚合物的末端亚乙烯基含量至少为 65％，例如 70％，更优选至少 80％，最优选至少 85％。这种聚合物的制备例如描述于美国专利 No. 4,152,499 中。HR-PIB 为已知的且 HR-PIB 可以商品名 Glissopal™（来自 BASF）和 Ultravis™（来自 BP-Amoco）获得。

[0095] 可使用的聚异丁烯聚合物通常基于 1500-3000 的烃链。制备聚异丁烯的方法为已知的。聚异丁烯可通过卤化（如氯化）、热"烯 (ene)"反应，或通过自由基接枝使用催化剂（例如环氧化物）官能化，如下所述。

[0096] 烃或聚合物骨架可例如使用上述三种方法中任一种或其以任何顺序的组合例如

用产生羧酸的结构部分（优选酸或酐结构部分）在聚合物或烃链上的碳碳不饱和位置选择性地或沿着链随意地官能化。

[0097] 使聚合烃与不饱和羧酸、酐或酯反应和由此类化合物制备衍生物的方法公开于美国专利No.3,087,936；3,172,892；3,215,707；3,231,587；3,272,746；3,275,554；3,381,022；3,442,808；3,565,804；3,912,764；4,110,349；4,234,435；5,777,025；5,891,953；以及EP0382450B1；CA-1,335,895和GB-A-1,440,219中。聚合物或烃可例如通过使用卤素辅助官能化（例如氯化）方法或热“烯”反应使聚合物或烃在导致官能结构部分或试剂，即酸、酐、酯结构部分等主要在碳碳不饱和（也称作乙烯不饱和或烯属不饱和）位置上加成在聚合物或烃链上的条件下反应而用产生羧酸的结构部分（优选酸或酐）官能化。

[0098] 选择性官能化可通过使氯或溴在60-250℃，优选110-160℃，例如120-140℃下通过聚合物0.5-10小时，优选1-7小时将不饱和α烯烃聚合物卤化，例如氯化或溴化至基于聚合物或烃重量为1-8质量%，优选3-7质量%氯或溴而实现。然后使卤化的聚合物或烃（下文中的骨架）与能将所需数的官能结构部分加成在骨架上的充分单不饱和反应物，即单不饱和羧酸型反应物在100-250℃，通常180-235℃下反应0.5-10小时，例如3-8小时，使得得到的产物将含所需摩尔数的单不饱和羧酸型反应物/每摩尔卤化的骨架。作为选择，将骨架和单不饱和羧酸型反应物混合并加热，同时将氯加入热材料中。

[0099] 烃或聚合物骨架可通过各种方法通过使官能结构部分沿着聚合物链无规连接而官能化。例如，溶液或固体形式的聚合物可在自由基引发剂的存在下如上所述用单不饱和羧酸型反应物接枝。当在溶液中进行时，接枝在100-260℃，优选120-240℃的升高的温度下进行。自由基引发的接枝将优选在基于起始总油溶液含例如1-50质量%，优选5-30质量%聚合物的矿物润滑油溶液中实现。

[0100] 可用于将骨架官能化的单不饱和反应物包括单-和二羧酸材料，即酸、酐或酸酯材料，包括(i)单不饱和C_4-C_{10}二羧酸，其中(a)羧基为连位(vicinyl)的（即位于相邻碳原子上）且(b)至少一个或优选2个所述相邻碳原子为所述单不饱和的部分；(ii)(i)的衍生物例如(i)的酐C_1-C_5醇衍生的(i)的单-或二酯；(iii)单不饱和C_3-C_{10}单羧酸，其中碳碳双键与羧基共轭，即为结构-C=C-CO-；和(iv)(iii)的衍生物如C_1-C_5醇衍生的(iii)的单-或二酯。也可使用单不饱和羧酸型材料(i)-(iv)的混合物。经与骨架反应，单不饱和羧酸型反应物的单不饱和变得饱和。因此，例如马来酸酐变成骨架取代的琥珀酸酐，丙烯酸变成骨架取代的丙酸。这种单不饱和羧酸型反应物的实例为富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、氯代马来酸、氯代马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸，和前述的较低级烷基（例如C_1-C_4烷基）酸酯，例如马来酸甲酯、富马酸乙酯和富马酸甲酯。

[0101] 为提供所需官能度，单不饱和羧酸型反应物，优选马来酸酐通常将以基于聚合物或烃的摩尔数等摩尔量至100质量%过量，优选5-50质量%过量的量使用。如果需要，可将未反应的过量单不饱和羧酸型反应物例如通过通常在真空下进行的汽提而从最终分散剂产物中除去。

[0102] 然后将官能化油溶性聚合烃骨架用亲核反应物如胺、氨基醇、醇、金属化合物或其混合物衍生以形成相应的衍生物。用于衍生官能化聚合物的胺化合物包含至少一个胺且可包含一个或多个其它胺或其它反应性或极性基团。这些胺可为烃基胺或可主要为烃基胺，

其中烃基包含其它基团，例如羟基、烷氧基、酰胺基团、腈、咪唑啉基团等。特别有用的胺化合物包括单 - 和多胺，例如每分子具有 2-60，例如 2-40（如 3-20）个总碳原子且具有 1-12，例如 3-12，优选 3-9，最优选 6-7 个氮原子的聚亚烷基和聚氧亚烷基多胺。可有利地使用胺化合物的混合物，例如通过亚烷基二卤化物与氨反应制备的那些。优选的胺为脂族饱和胺，例如包括 1,2- 二氨基乙烷；1,3- 二氨基丙烷；1,4- 二氨基丁烷；1,6- 二氨基己烷；聚乙烯胺如二亚乙基三胺；三亚乙基四胺；四亚乙基五胺；和聚丙烯胺如 1,2- 丙二胺；和二 -(1,2- 亚丙基）三胺。这种多胺混合物，称作 PAM，为市售的。特别优选的多胺混合物为通过将轻馏分从 PAM 产物中蒸馏而得到的混合物。产生的混合物，称作“重”PAM 或 HPAM 也为市售的。PAM 和 / 或 HPAM 的性能和属性例如公开于美国专利 No. 4,938,881；4,927,551；5,230,714；5,241,003；5,565,128；5,756,431；5,792,730；和 5,854,186 中。

[0103] 其它有用的胺化合物包括：脂环族二胺如 1,4- 二（氨基甲基）环己烷和杂环氮化合物如咪唑啉。其它类有用胺为聚酰胺和相关酰胺基胺，如美国专利 No. 4,857,217；4,956,107；4,963,275 和 5,229,022 所公开的。可用的还有三（羟基甲基）氨基甲烷 (TAM)，如美国专利 No. 4,102,798；4,113,639；4,116,876；和 UK989,409 所述。也可使用树型化合物、星状胺和梳型结构的胺。类似地，可使用稠合胺，如美国专利 No. 5,053,152 所述。使用常规技术使官能化的聚合物与胺化合物反应，例如如美国专利 No. 4,234,435 和 5,229,022 以及 EP-A-208,560 所述。

[0104] 官能化的油溶性聚合烃骨架也可用羟基化合物如一元和多元醇，或用芳族化合物如苯酚类和萘酚类衍生。优选的多元醇包括亚烷基二醇，其中亚烷基含 2-8 个碳原子。其它有用的多元醇包括甘油、甘油的单油酸酯、甘油的单硬脂酸酯、甘油的单甲基醚、季戊四醇、二聚季戊四醇及其混合物。酯分散剂也可衍生自不饱和醇，例如烯丙醇、肉桂醇、炔丙醇、1- 环己烷 -3- 醇和油醇。还一类能得到无灰分散剂的醇包括醚醇，其含氧基 - 亚烷基和氧基 - 亚芳基。这种醚醇例如具有至多 150 个氧基 - 亚烷基的醚醇，其中亚烷基含 1-8 个碳原子。酯分散剂可为琥珀酸或酸酯的二酯，即部分酯化的琥珀酸，以及部分酯化的多元醇或酚，即具有游离醇或酚属羟基的酯。酯分散剂可通过例如如美国专利 No. 3,381,022 所述的几种已知方法中任一种制备。

[0105] 另一类高分子量无灰分散剂包含曼尼希碱缩合产物。通常这些产物通过将 1 摩尔长链烷基取代的单 - 或多羟基苯与 1-2.5 摩尔羰基化合物（例如甲醛和低聚甲醛）和约 0.5-2 摩尔多亚烷基多胺缩合而制备，例如如美国专利 No. 3,442,808 所公开的。这种曼尼希碱缩合产物可包括作为在苯基团上取代基的金属茂催化的聚合的聚合物产物，或可与含这种在琥珀酸酐上取代的聚合物的化合物以类似于美国专利 No. 3,442,808 所述的方式反应。使用金属茂催化剂体系合成的官能化的和 / 或衍生的烯烃聚合物的实例描述于前述出版物中。

[0106] 适用于本发明润滑油组合物中的分散剂优选非聚合的（例如单 - 或双琥珀酰亚胺）。

[0107] 可将用于本发明润滑油组合物中的分散剂通过常规方法硼酸化，如美国专利 No. 3,087,936、3,254,025 和 5,430,105 通常教导的。分散剂的硼酸化易于通过将酰基含氮分散剂用硼化合物如氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸的酯以足以提供每摩尔酰化氮组合物 0.1-20 原子比的硼的量处理而实现。

[0108] 作为脱水硼酸聚合物（主要是 $(HBO_2)_3$）出现在产物中的硼被认为连接在作为铵盐的分散剂酰亚胺和二酰亚胺上，例如二酰亚胺的偏硼酸盐。硼酸化可如下进行：将足够量的硼化合物，优选硼酸通常作为浆料加入酰基氮化合物中并在 135-190℃，例如 140-170℃下搅拌加热 1-5 小时，其后氮气汽提。或者，硼处理可通过将硼酸加入二羧酸材料与胺的热反应混合物中，同时除去水而进行。也可应用本领域已知的其它后反应方法。

[0109] 如果硼酸化分散剂存在于本发明润滑油组合物中，则通过硼酸化分散剂提供给润滑油组合物的硼的量适当地为少于 150ppm，优选少于 100ppm，更优选少于 80ppm，特别是不超过 70ppm。

[0110] 清洁剂

[0111] 本发明润滑油组合物可包含中性或高碱性含金属润滑油清洁剂。这些金属清洁剂可以以这样的量存在：只要油的硫酸化灰含量保持在所需水平以下，则该量提供该清洁剂的常规作用，且其通常以 0.5-3 质量％的量使用。

[0112] 含金属或形成灰的清洁剂既充当降低或除去沉积物的清洁剂又充当酸中和剂或锈抑制剂，由此降低磨损和腐蚀并延长发动机寿命。清洁剂通常包含具有长疏水尾的极性头，其中极性头包含酸有机化合物的金属盐。盐可含基本化学计量量的金属，其中它们通常称作正盐或中性盐，且可通过 ASTM D2896 测量的总碱值 (TBN) 将通常为 0-80mg KOH/g。可通过过量金属化合物如氧化物或氢氧化物与酸性气体如二氧化碳反应而包括大量金属碱。产生的高碱性清洁剂包含中和的清洁剂作为金属碱（例如碳酸盐）胶束的外层。这种高碱性清洁剂的 TBN 可为 150mg KOH/g 或更大，且高碱性清洁剂的 TBN 通常为 250-450mg KOH/g 或更大。

[0113] 通常使用的清洁剂包括金属，特别是碱金属或碱土金属如钡、钠、钾、锂、钙和镁的油溶性中性和高碱性磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐，和其它油溶性羧酸盐。最常用的金属为钙和镁，其既可以存在于用于润滑剂的清洁剂中，也可以存在于钙和 / 或镁与钠的混合物中。可使用清洁剂的组合，无论该清洁剂是高碱性的或中性的或高碱性的和中性的。

[0114] 磺酸盐可由通常通过烷基取代的芳族烃磺化得到的磺酸制备，该烷基取代的芳族烃例如为由石油分馏或通过芳族烃烷基化而得到的那些。磺酸烷芳基酯通常为每个烷基取代的芳族结构部分含 9-80 或更多碳原子，优选 16-60 个碳原子。

[0115] 酚和硫化酚的金属盐通过与适合的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应而制备，中性或高碱性产物可通过本领域熟知方法得到。硫化酚可通过苯酚与硫或含硫化合物如硫化氢、单卤化硫或二卤化硫反应而制备，以形成通常为化合物混合物的产物，其中 2 个或多个酚通过含硫桥桥接。

[0116] 羧酸盐清洁剂，例如水杨酸盐可通过芳族羧酸与适合的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应而制备，中性或高碱性产物可通过本领域熟知方法得到。芳族羧酸的芳族结构部分可含杂原子，例如氮和氧。优选，结构部分仅含碳原子；更优选结构部分含 6 个或更多个碳原子；例如苯为优选的结构部分。芳族羧酸可含 1 个或多个芳族结构部分，例如 1 个或多个稠合或经由亚烷基桥连接的苯环。

[0117] 油溶性水杨酸中的优选取代基为烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中，烷基有利地含 5-100，优选 9-30，尤其是 14-20 个碳原子。如果存在大于 1 个烷基，则所有烷基中的碳

原子的平均数优选至少 9 以确保充分的油溶性。烷基水杨酸钙清洁剂优选用于本发明中。

[0118] 摩擦改进剂

[0119] 摩擦改进剂包括这种化合物：脂族胺或乙氧基化的脂族胺、脂族脂肪酸酰胺、脂族羧酸、多元醇的脂族羧酸酯，例如脂肪酸的甘油酯，如优选的油酸甘油酯，脂族羧酸酯 - 酰胺、脂族膦酸盐、脂族硫代磷酸盐等，其中脂族基团通常含高于约 8 个碳原子以使化合物有适当油溶性。适合的还有通过一种或多种脂族琥珀酸或酐与氨反应形成的脂族的取代的琥珀酰亚胺。

[0120] 通常摩擦改进剂构成润滑油组合物的 0.02-2.0 质量％。优选使用 0.05-1.0 质量％摩擦改进剂。

[0121] 润滑油流动改进剂

[0122] 倾点下降剂，或称作润滑油流动改进剂，降低流体流动或可倒出的最小温度。这种添加剂为熟知的。改善流体低温流动性的那些添加剂通常为富马酸 C_8-C_{18} 二烷基酯 / 乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯等。这些可以以 0.01-5.0 质量％，优选 0.1-3.0 质量％的量使用。当使用矿物油基础原料时优选使用它们，但当基础原料为 PAO 或合成酯时不需要它们。

[0123] 粘度改进剂

[0124] 粘度改进剂 (VM) 用于赋予润滑油高和低温可操作性。所用 VM 可具有唯一作用，或可具有多重作用。它可以以 0.01-20.0 质量％，优选 1.0-10.0 质量％的量存在。

[0125] 还已知还充当分散剂的多功能粘度改进剂。适合的粘度改进剂为聚异丁烯、乙烯和丙烯和较高级 α 烯烃的共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不饱和二羧酸与乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的互聚物，和苯乙烯 / 异戊二烯、苯乙烯 / 丁二烯和异戊二烯 / 丁二烯的部分氢化共聚物，以及丁二烯和异戊二烯和异戊二烯 / 二乙烯基苯的部分氢化均聚物。

[0126] 消泡剂

[0127] 泡沫控制可通过许多化合物提供，包括聚硅氧烷类型的消泡剂，例如硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0128] 一些上述添加剂可提供多种效果；因此例如单一添加剂可充当分散剂 - 氧化抑制剂。此方法为熟知的且在这里不需要进一步详述。

[0129] 可将各个添加剂以任何便利的方法掺入基础原料中。因此，可将各个组分通过将它以所需浓度水平分散或溶解在基础原料或基油配混物中而直接加入基础原料或基油配混物中。这种配混可在环境温度下或在升高的温度下进行。本发明包含产生于添加剂组分掺合物的产物以形成润滑油组合物。

[0130] 优选除粘度改进剂和倾点下降剂外的所有添加剂配混成浓缩物或添加剂包，如这里所述随后将所述添加剂包混入基础原料中以制备最终润滑剂。当浓缩物与预定量的基础润滑剂组合时，将通常配制浓缩物以含适当量的添加剂以提供最终配制剂中所需的浓度。

[0131] 优选根据 U.S.4,938,880 所述方法制备浓缩物。该专利描述了制备无灰分散剂与金属清洁剂的预混物，该预混物在至少 100℃下预配混。其后将预混物冷却至至少 85℃并加入其它组分。

[0132] 当形成含多种添加剂的浓缩物时，它可优选包含保持配混的添加剂的粘度稳定的

添加剂。因此，尽管含极性基团的添加剂在预配混阶段实现适当低的粘度，但已观察到当长期储存时一些组合物粘度提高。有效控制此粘度提高的添加剂包括通过与单 - 或二羧酸、酐或酯反应而官能化的长链烃，其用于制备如前文所公开的无灰分散剂。

[0133] 最终曲轴箱润滑油配制剂可使用 2-20 质量%，优选 4-18 质量%，最优选 5-17 质量%浓缩物或添加剂包，其余为基础原料。

具体实施方式

[0134] 实施例

[0135] 仅作为例子，本发明将参考如下实施例进一步阐述。

[0136] 除非另有说明，实施例中使用的硫化脂肪酸酯为购自 Dover ChemicalCorporation，USA 的 Base 10SE。

[0137] 实施例 1

[0138] 根据用于评估序列 IIIG，火花点火发动机的汽车发动机油的方法 ASTM D 3720-07 标准测试方法的 IIIG 发动机试验 (IIIG engine testaccording to the method ASTM D3720-07Standard Test Method forEvaluation of Automotive Engine Oils in the Sequence IIIG.Spark-Ignition Engine) 对表 1 中列出的配制剂进行测试。测量粘度提高和阀磨损。

[0139] 表 1

[0140]

添加剂	测试限制	油 1 质量%	油 2 质量%
硫化脂肪酸酯		1.0	1.0
二硫代氨基甲酸钼			0.009
分散剂		3.300	3.300
磺酸钙清洁剂 (300BN)		1.600	1.550
ZDDP		0.960	0.960
胺属 / 受阻酚抗氧化剂混合物		0.700	0.550
消泡剂		0.001	0.001
组 II 基础原料		80.585	80.734
组 III 基础原料		9.900	9.900
组 I 基础原料		0.933	0.933

添加剂	测试限制	油 1 质量%	油 2 质量%
粘度改进剂		1.021	1.063
硼，ppm		＜ 5	＜ 5
钼，ppm		0	5
硫酸化灰，质量%		0.464	0.464
磷 (Phosphorous)，质量%		0.077	0.077
硫，质量%		0.260	0.258
于 100 小时的粘度提高， %	最大 150%	94.2	94.3
称重的活塞沉积物质量	最小 3.5	4.78	3.89
平均凸轮和升降机磨损	最大 60um	16.5	23
热环粘结	无	无	无
油消耗	最大 4.61	4.02	3.89

[0141]

[0142] 表 1 的测试数据显示包含硫化脂肪酸酯的配制剂在有或没有钼存在的情况下均通过了用于粘度提高和磨损性能的 IIIG 发动机测试标准。

[0143] 实施例 2

[0144] 使表 2 中所述油经受铜腐蚀测试，通过铜汽提测试从石油产品腐蚀到铜的 ASTM D130-04e1 标准测试方法 (ASTM D130-04e1 Standard TestMethod for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by CopperStrip Test)。可以看出尽管存在硫化脂肪酸酯，润滑剂仍通过铜腐蚀试验。

[0145] 表 2

[0146]

添加剂	油 4，质量%
分散剂	3.20
硫酸钙清洁剂 (300BN)	1.60
ZDDP	0.96

添加剂	油 4,质量%
胺属抗氧化剂	0.50
硫化酯	1.04
二硫代氨基甲酸钼	0.10
GMO 摩擦改进剂	0.15
乙氧基化的牛油脂肪胺摩擦改进剂	0.125
消泡剂	0.002
粘度改进剂	7.800
基础原料	余量
磷 (Phosphorous),质量%	0.077
硫,质量%	0.270
硫酸化灰,质量%	0.464
钼,ppm	55
硼,ppm	＜ 5
D130(最大 2B)	1B

[0147]

[0148] 实施例 3

[0149] 使用在用于测定汽车发动机油与通常密封弹性体相容性的ASTM D7216-05标准测试方法中所述的方法(ASTM D7216-05Standard TestMethod for Determining Automotive Engine Oil Compatibility withTypical Seal Elastomers)研究表 3 所列油与腈密封的相容性。性能依据设计的 GF-5 需要测量。

[0150] 表 3

[0151]

添加剂	设计限制	油 5，质量%	油 6，质量%
硫化酯		1.000	1.000
二硫代氨基甲酸钼		0.050	0.000
分散剂		2.660	3.300
磺酸钙清洁剂 (300BN)		1.600	1.600
ZDDP		0.960	0.960
胺属 / 受阻酚抗氧化剂混合物		0.400	0.250
消泡剂		0.002	0.002
基础原料		余量	余量
硫酸化灰，质量%		0.464	0.464
磷 (Phosphorous)，质量%		0.077	0.077
硫，质量%		0.260	0.260
Mo，ppm		28	0
B，ppm		＜ 5	＜ 5
HNBR-1 :体积变化， %	-5，5	0.57	0.34
HNBR-1 :硬度变化， %	-5，5	1	0
HNBR-1 :拉伸强度变化， %	-20，10	-3.1	-10
HNBR-1 :伸长变化， %	-35.0	-26.5	-31.2
HNBR-1 :在 50％伸长时拉伸强度变化， %	-10，35	1.5	1.27

[0152]

[0153] 可以看出尽管存在硫化酯，用或不用二硫代氨基甲酸钼均通过测试。

[0154] 实施例 4

[0155] 在热氧化发动机油模拟测试(Thermo Oxidation Engine Oil SimulationTest，TEOST)中使用标准测试方法ASTM D7097(MHT4方案)测量包含多种不同含硫化合物的油的抗氧化性能。将包含3.36质量%分散剂、0.28质量%摩擦改进剂、1.63质量%磺酸钙清洁剂(300BN)、0.5质量%二苯胺抗氧化剂、0.002质量%消泡剂、0.98质量%二烷基二硫代磷酸锌、7.2质量%粘度改进剂、且其余为基础原料的润滑油组合物与表4中列出的含硫化合物混合得到油7-11。含硫化合物在油7-11每一种中的量使得硫在每一种中的作用相同。

[0156] 表4还显示油12的结果。油12包括的润滑油与油7-11的相同，但是以脂肪酸甲基酯替换含硫化合物。该材料是硫化前用于油7的硫化烯烃的基础材料，在此列出是为了阐述硫化对抗氧化性能的影响。

[0157] 表4

[0158]

添加剂	油7	油8	油9	油10	油11	油12
硫化脂肪酸酯	0.80					
二辛基二硫化物		0.37				
二叔丁基三硫化物			0.19			
二苄基二硫化物				0.30		
二烯丙基二硫化物					0.19	
脂肪酸甲基酯						0.8
硼，ppm	0	0	0	0	0	0
钼，ppm	0	0	0	0	0	0
硫酸化灰，重量%	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
磷(Phosphorous)，重量%	0.78	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硫，重量%	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
沉积物(mg)	60.3	67.8	69.05	67.3	69.7	77.9

[0159]

[0160] 如所预料的，油7和12的比较显示在附加硫的存在下氧化性能的改进。表4还显示油7的硫化脂肪酸酯相比于油8-11测试的其它含硫化合物改进了氧化性能。

[0161] 实施例 5

[0162] 使用高温腐蚀测试组根据标准测试方法 ASTM D6594 测试一系列油。将包含 9.52 质量％分散剂、0.67 质量％磺酸钙清洁剂 (300BN)、0.93 质量％磺酸钙清洁剂 (405BN)、0.82 质量％钙酚盐清洁剂 (147BN)、0.5 质量％二苯胺抗氧化剂、0.005 质量％消泡剂、1.40 质量％二烷基二硫代磷酸锌、10.02 质量％粘度改进剂、且其余为基础原料的润滑油组合物与表 5 中列出的含硫化合物混合得到油 13-18。含硫化合物在油 13-18 每一种中的量使得硫在每一种中的作用相同。

[0163] 表 5 还显示油 19 的结果。油 19 包括的润滑油与油 13-18 的相同，但是以脂肪酸甲基酯替换含硫化合物。该材料是硫化前用于油 13 的硫化烯烃的基础材料，在此列出是为了阐述硫化对腐蚀性能的影响。

[0164] 表 5

[0165]

添加剂	油 13	油 14	油 15	油 16	油 17	油 18	油 19
硫化脂肪酸酯	0.80						
二辛基二硫化物		0.37					
二叔丁基三硫化物			0.18				
TDZ				0.23			
二苄基二硫化物					0.30		
二烯丙基二硫化物						0.19	
脂肪酸甲基酯							0.80
硼，ppm	0	0	0		0	0	0
钼，ppm	0	0	0		0	0	0
硫酸化灰，重量％	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
磷 (Phosphorous)，重量％	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
硫，重量％	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
Cu，ppm	18.8	182	9.5	15.8	624.8	194.2	5.5
Pb，ppm	125.7	231.5	35.3	287.6	8.7	8.1	135.2

[0166]

[0167] 从表 5 可见将脂肪酸甲基酯硫化使铜腐蚀少量增加，但是对铅腐蚀影响很少。一些其它含硫化合物在铜和 / 或铅腐蚀性能上表现得比油 13 的硫化脂肪酸酯好，但是有些表现得更差。可见油 13 的硫化脂肪酸酯提供合适的铜腐蚀和铅腐蚀性能。