



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106398844 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610616550.5

C08G 73/12(2006.01)

(22)申请日 2016.07.29

C10N 30/02(2006.01)

C10N 30/04(2006.01)

(30)优先权数据

14/813257 2015.07.30 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 J·埃默特 S·奥伯罗伊 胡岗

P·J·霍宾 G·B·L·斯特兰奇

A·卡塔尼 C·L·菲特

J·R·米林顿

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 李颖

(51)Int.Cl.

C10M 169/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

分散剂添加剂和添加剂浓缩物和含有其的
润滑油组合物

(57)摘要

本发明涉及在100℃下运动粘度为约40至约300cSt的润滑剂添加剂浓缩物,其含有分散剂-清净剂胶体复合物,其包括作为多胺和由具有约1300至大约2500的数均分子量和至少约65%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和琥珀酸酐和/或马来酸酐经由烯马来化法衍生的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的反应产物的聚丁烯基琥珀酰亚胺分散剂,所述PIBSA具有大于1.7和小于约2.5的琥珀酸酐官能度;和包含总碱值为大约370至大约1000mg KOH/g的高碱性清净剂的清净剂胶体,其衍生自选自(i)磺酸盐;(ii)酚盐;和(iii)羧酸盐表面活性剂的一种或多种表面活性剂;浓缩物中分散剂与高碱性清净剂胶体的质量比为大约0.5至大约5.0;分散剂和高碱性胶体一起构成所述浓缩物的至少28质量%。

1. 一种润滑剂添加剂浓缩物,所述润滑剂添加剂浓缩物具有在100℃下测得的大约40至大约300cSt.的运动粘度,其包含在稀释剂油中的分散剂-清净剂胶体复合物,其中所述分散剂包含具有或平均具有每分子4至8个氮原子的多胺和由具有大约1300至大约2500道尔顿的数均分子量和至少大约65%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和马来酸酐和/或琥珀酸酐通过烯马来化法衍生并具有大于1.7且小于大约2.5的琥珀酸酐(SA)官能度的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物;且所述清净剂胶体包含具有大约370至大约1000mg KOH/g的总碱值(TBN)的高碱性清净剂,其衍生自选自(i)磺酸盐;(ii)酚盐;和(iii)羧酸盐表面活性剂的一种或多种表面活性剂;其中所述浓缩物中所述分散剂与所述清净剂胶体的质量比为大约0.5至大约5.0;且在A.I.基础上,所述分散剂和清净剂胶体一起构成所述浓缩物的至少28质量%。

2. 权利要求1的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述分散剂具有大约0.7至大约1.3的偶合比。

3. 权利要求2的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述分散剂具有大约0.9至大约1.1的偶合比。

4. 权利要求1的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述分散剂具有小于大约0.07的增稠效率(TE)。

5. 权利要求1的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述分散剂-清净剂胶体复合物具有小于大约4的改良增稠效率(TE_m)。

6. 权利要求1的润滑剂添加剂浓缩物,其进一步包含选自锌-磷抗磨剂、含钼抗磨剂、有机摩擦改进剂、抗氧化剂、除所述聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物外的分散剂、粘度改进剂、倾点下降剂、表面活性剂和除所述高碱性清净剂外的清净剂添加剂的至少一种附加添加剂。

7. 权利要求1的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物构成所述浓缩物中的分散剂总质量的至少61质量%。

8. 权利要求6的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物构成所述浓缩物中的分散剂总质量的至少61质量%。

9. 权利要求1的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述高碱性清净剂构成所述浓缩物中的清净剂总质量的至少70质量%。

10. 权利要求6的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述高碱性清净剂构成所述浓缩物中的清净剂总质量的至少70质量%。

11. 具有或平均具有每分子4至8个氮原子的多胺和由具有大约1300至大约2500道尔顿的数均分子量和至少大约65%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和马来酸酐和/或琥珀酸酐通过烯马来化法衍生并具有大于1.7且小于大约2.5的琥珀酸酐(SA)官能度的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物。

12. 权利要求11的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物,其具有大约0.9至大约1.1的偶合比。

13. 权利要求11的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物,其具有小于大约0.07的增稠效率(TE)。

分散剂添加剂和添加剂浓缩物和含有其的润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于润滑油组合物的改进的分散剂和含有此类分散剂的润滑油添加剂浓缩物。本发明更特别涉及提供油泥/漆膜形成的优异控制、活塞清洁度、环粘着性能和烟灰油(sooted oil)流变控制以及降低的与高碱性清净剂胶体的相互作用的改进的分散剂,从而可以提供含有该分散剂和高碱性清净剂胶体的具有可接受的运动粘度的稳定润滑油浓缩物。

背景技术

[0002] 添加剂常用于设法改进汽油机和柴油机润滑油的性能。添加剂或添加剂套装(additive package)可用于许多用途,如改进清净性,降低发动机磨损,稳定润滑油以耐热和耐氧化,降低油耗,抑制腐蚀和降低摩擦损耗。“分散剂”用于使在该油的使用过程中通过氧化和其它机制形成的不溶材料保持在该油内,以防止油泥絮凝和这些不溶材料沉淀。分散剂的其它功能包括防止烟灰粒子附聚以提供烟灰油(sooted oil)流变控制,和防止发动机活塞上的沉积物形成。

[0003] 如今使用的基本所有分散剂是(1)聚链烯基取代的单-或二羧酸、酐或酯(例如聚异丁烯基琥珀酸酐或“PIBSA”),也常称作羧酸酐化剂;和(2)亲核反应物(例如胺、醇、氨基醇或多元醇)的反应产物。更具体地,商业使用的基本所有分散剂是琥珀酰亚胺分散剂;聚异丁烯基琥珀酸酐和胺(特别是多胺)的反应产物。

[0004] 增强分散剂性能的一种方法是增加分散剂的疏水聚合物链上的极性头基团的平均数量。这能实现与初始油泥和沉积物前体或烟灰粒子的更大相互作用。这种增强的相互作用可以预计带来改进的性能,条件是疏水聚合物链大到足以在携带提高的极性负荷的同时保持在油中的可溶性。增加每疏水聚合物链的极性头基团的平均数量的方法涉及提高琥珀酰亚胺分散剂的琥珀酸酯化率或官能度(F)。这样的方法描述在美国专利No. 4,234,435中,其公开了使用氯辅助的马来化方法产生具有显著扩链的高官能度分散剂。当多官能琥珀酸基团与多官能胺基团缩合时发生扩链以显著提高分散剂的尺寸。这些扩链分散剂提供升高的增稠效率。但是,扩链分散剂的大尺寸实际上导致沉积物控制变差,而非改善,也导致与其它极性添加剂,尤其是清净剂胶体的相互作用显著提高。将这些分散剂与高碱性清净剂掺合通常导致胶凝,以致需要特殊掺合程序制备添加剂浓缩物。因此,由于性能原因(改进的沉积物控制)和为了与高碱性清净剂一起制造添加剂浓缩物,具有中等官能度水平的琥珀酰亚胺分散剂被认为更理想(参见美国专利Nos. 6,743,757; 6,734,148; 和6,127,321)。

[0005] 用于生成琥珀酰亚胺分散剂的聚链烯基取代的单-或二羧酸、酐或酯可使用卤素(例如氯)辅助的烷基化法制备和使用无卤素的热或“烯(ene)”反应法制备。当使用“传统”路易斯酸催化的聚烯时,无法通过无卤素的热反应法提供高官能度羧酸酐化剂,特别是聚异丁烯琥珀酸酐(“PIBSA”)。但是,使用具有高末端亚乙烯基含量(大于65%,例如大于70%、80%或85%)的聚烯(特别是聚异丁烯)通过热法可制备具有较高官能度(例如大于

1.3的官能度)的PIBSA。制造高末端亚乙烯基含量聚异丁烯产品(被称作高反应性聚异丁烯或“HR-PIB”)的方法描述在例如美国专利No.4,152,499中,且HR-PIB产品可购自TPC,或以商品名GlissopalTM购自BASF。在EP 0 355 895中描述了使用具有高末端亚乙烯基含量的聚异丁烯通过热法制成的具有大于1.3的官能度的PIBSA,以及由其衍生的琥珀酰亚胺分散剂。由使用HR-PIB通过热法制成的PIBSA衍生的中等官能度分散剂(“热分散剂”)据显示与美国专利No.6,743,757中的由使用氯辅助的烷基化法制成的PIBSA衍生的相应分散剂(“氯分散剂”)相比提供改进的活塞清洁度性能。相对较高分子量的氯分散剂和占分散剂总质量的20至40质量%的相对较低分子量的热分散剂的混合物的使用在美国专利No.7,615,521中被描述为与使用高分子量氯分散剂作为唯一分散剂时相比降低含有高碱性磺酸盐清净剂的添加剂套装在储存过程中的粘度提高。

[0006] 本发明涉及含有在与高碱性清净剂胶体掺合时不会造成高粘度升高水平的极高官能度分散剂的添加剂浓缩物,以产生保持流体状的添加剂浓缩物,并提供改进的活塞沉积物控制性能。不希望受制于任何具体理论,但相信,通过在使“远程”官能化程度最小化的同时使琥珀酸官能团簇集在分散剂的聚合物链的末端,可以提供与高碱性清净剂胶体相容的高官能度分散剂,其中一些琥珀酸官能团位于距聚合物链的末端一定距离。远程构造看起来提高分散剂的尺寸和浓缩物中的两个高碱性清净剂胶体粒子之间的桥连的发生率,这导致胶凝或极高的浓缩物粘度。相反,该簇集构造能够增加每聚合物链的极性头基团数,同时将归因于扩链的粘度升高限制在中等水平,从而改进沉积物抑制并能够掺合既含分散剂又含高碱性胶体清净剂的流体添加剂浓缩物。可以用具有高末端亚乙烯基含量的聚合物使用烯或热马来化法而非氯辅助的马来化法制造这种簇集构造,以并入琥珀酸官能。

发明内容

[0007] 根据本发明的第一方面,提供具有在100℃下大约40至大约300cSt的运动粘度的润滑剂添加剂浓缩物,其包含分散剂-清净剂胶体复合物,其中所述分散剂包含具有或平均具有每分子4至8个氮原子的多胺和由具有大约1300至大约2500道尔顿的数均分子量(M_n)和至少大约65%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和马来酸酐经由烯马来化法(ene maleation)衍生的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物,所述PIBSA具有大于1.7和小于大约2.5的琥珀酸酐(SA)官能度(F);且所述清净剂胶体包含具有大约370至大约1000mg KOH/g的总碱值(TBN)(其中在活性成分(A.I.)基础上计算TBN)的高碱性清净剂,其衍生自选自(i)磺酸盐;(ii)酚盐;和(iii)羧酸盐表面活性剂的一种或多种表面活性剂;其中所述浓缩物中分散剂与清净剂胶体的质量比为大约0.5至大约5.0;且在A.I.基础上,分散剂和清净剂胶体一起构成所述浓缩物的至少28质量%。

[0008] 在本发明的第二方面中,提供如第一方面中的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物具有大约0.7至大约1.2的偶合比(coupling ratio)。

[0009] 在本发明的第三方面中,提供如第一或第二方面中的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物的增稠效率(TE)小于大约0.07。

[0010] 在本发明的第四方面中,提供如第一、第二或第三方面中的润滑剂添加剂浓缩物,其中所述分散剂-清净剂胶体复合物具有小于大约4的改良增稠效率(TE_m)。

[0011] 在本发明的第五方面中,提供具有或平均具有每分子4至8个氮原子的多胺和由具

有大约1300至大约2500的数均分子量(M_n)和至少大约65%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和琥珀酸酐和/或马来酸酐经由烯马来化法衍生的具有大于1.7且小于大约2.5的琥珀酸酐(SA)官能度(F)的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物。

[0012] 在本发明的第六方面中,提供如第五方面中的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物,其具有大约0.7至大约1.2的偶合比。

[0013] 在本发明的第七方面中,提供如第四或第五方面中的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物,其具有小于大约0.07的增稠效率(TE)。

[0014] 参照下列说明书理解本发明的其它和进一步目的、优点和特征。

具体实施方式

[0015] 可用于本发明的分散剂是聚丁烯基琥珀酰亚胺分散剂,其是具有或平均具有每分子4至8个氮原子的多胺和由具有大于大约1300、1400、1500,优选大于1800,和小于大约2500,如小于大约2400的数均分子量(M_n)的聚丁烯衍生并具有大于1.7和小于大约2.5,如大于1.7和小于大约2.2,优选大约1.8至大约2.5,如大约1.8或大约1.9至大约2.3或大约2.2的琥珀酸酐(SA)官能度(F)的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的反应产物。该聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)优选由具有至少大约65%、70%或80%,优选至少大约85%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和琥珀酸酐和/或马来酸酐经由烯马来化(ene maleation process)或热马来化法(thermal maleation process)衍生。

[0016] 官能度(F)可以根据下式确定:

$$[0017] \quad F = (\text{SAP} \times M_n) / ((1122 \times \text{A.I.}) - (\text{SAP} \times \text{MW})) \quad (1)$$

[0018] 其中SAP是皂化值(即根据ASTM D94测定的在1克含琥珀酸的反应产物中酸基团的完全中和消耗的KOH毫克数); M_n 是原料烯烃聚合物(聚丁烯)的数均分子量;A.I.是含琥珀酸的反应产物的活性成分百分比(其余部分是未反应的聚丁烯和稀释剂);且MW是生成二羧酸的结构部分的分子量(对马来酸酐而言为98)。通常,各个生成二羧酸的结构部分(琥珀酸基团)会与亲核基团(多胺结构部分)反应且PIBSA中的琥珀酸基团(succinic group)数决定最终分散剂中的亲核基团数。

[0019] 聚合物分子量,尤其是 M_n ,可以通过各种已知技术测定。一种方便的方法是凝胶渗透色谱法(GPC),其另外提供分子量分布信息(参见W.W.Yau,J.J.Kirkland和D.D.Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979)。另一可用于测定分子量的方法是蒸气压渗透法(参见例如ASTM D3592),特别是对较低分子量的聚合物而言。

[0020] 用于形成本发明的分散剂的合适的烃或聚合物包括通过异丁烯的阳离子聚合制成的聚合物。来自这一类别的常见聚合物包括通过具有大约35至大约75重量%的丁烯含量和大约30至大约60重量%的异丁烯含量的C₄炼油厂料流在路易斯酸催化剂(如三氟化硼(BF₃))存在下的聚合获得的聚异丁烯。该聚异丁烯优选由纯异丁烯料流或残液I料流制备以制备具有末端亚乙烯基烯烃的反应性异丁烯聚合物。优选地,被称作高反应性聚异丁烯(HR-PIB)的这些聚合物具有至少65%,例如70%,更优选至少80%,最优选至少85%的末端亚乙烯基含量。此类聚合物的制备例如描述在美国专利No.4,152,499中。HR-PIB是已知的且HR-PIB可购自TPC,或以商品名GlissopalTM购自BASF。使HR-PIB与不饱和羧酸或酐热反应

并进一步使所得酰化剂(PIBSA)与胺反应的方法是公知的并描述在例如美国专利No. 4, 152, 499和EP 0 355 895中。优选地,用于制造本发明的分散剂的HR-PIB具有如通过重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比率测得的窄分子量分布(MWD),也称作多分散性。具体而言,用于生成本发明的分散剂的HR-PIB具有大约1.2至大约3.0,如大约1.5至大约2.5,更优选大约1.6至大约2.2的 M_w/M_n 。

[0021] 为了提供所需官能度,该单不饱和羧酸反应物(马来酸酐)通常以基于聚合物的摩尔数计大约10至大约300摩尔%过量,优选大约30至200摩尔%过量,如50至100摩尔%过量的量使用。如果需要,可以通过例如汽提(通常在真空下)从最终分散剂产物中除去未反应的过量单不饱和羧酸反应物。

[0022] 可用于形成本发明的分散剂的胺包括具有或平均具有每分子4至8个氮原子,优选每分子大约6至大约8个氮原子的多胺。这些胺可以是烃基胺或可以主要是烃基胺,其中该烃基包括其它基团,例如羟基、烷氧基、酰胺基团、腈、咪唑啉基团等。可以有利地使用胺化合物的混合物,例如通过二卤化烷(alkylene dihalide)与氨的反应制成的那些。优选的胺是脂族饱和胺,包括例如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;多亚乙基胺,如二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺;和多亚丙基胺,如1,2-丙二胺;和二-(1,2-亚丙基)三胺。被称作PAM的此类多胺混合物可购得。可用的多胺混合物还包括通过从PAM产物中蒸馏轻馏分而衍生的混合物。被称作“重”PAM或HPAM的所得混合物也可购得。PAM和/或HPAM的性质和属性都描述在例如美国专利Nos. 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。

[0023] 优选地,本发明的分散剂具有不大于1.3,如大约0.7至大约1.3,优选大约0.8至大约1.12,最优选大约0.9至大约1.1的偶合比。在本公开中,“偶合比”可以被定义为PIBSA中的琥珀酰基与多胺反应物中的伯胺基的比率。可用于实施本发明的分散剂优选是双琥珀酰亚胺。

[0024] 本发明的分散剂优选具有小于大约0.07,如小于大约0.06的增稠效率(TE,如下定义)。

[0025] 本发明的润滑剂添加剂浓缩物可含有除本发明的高分子量高官能度分散剂外的聚合分散剂添加剂,但是,本发明的分散剂优选构成该浓缩物中的分散剂总质量的至少61质量%,如至少70质量%,更优选至少80质量%,如至少85或90或95质量%。这样的“其它聚合分散剂添加剂”可包括具有或平均具有每分子4至8个氮原子的多胺和由具有小于1300的数均分子量(M_n)和至少大约65%的末端亚乙烯基含量的聚丁烯和马来酸酐经由烯马来化法衍生和/或具有小于1.7的琥珀酸酐(SA)官能度(F)的聚丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)的聚丁烯基琥珀酰亚胺反应产物,以及使用卤素(例如氯)辅助的烷基化法制成的琥珀酰亚胺分散剂。“其它聚合分散剂添加剂”还可包括衍生自非聚丁烯的聚合物(如聚丙烯聚合物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物和丁烯与马来酸酐共聚物)的分散剂。

[0026] 本发明的高分子量高官能度分散剂和/或“其它聚合分散剂添加剂”可通过各种传统后处理法后处理,如通过美国专利Nos. 3,087,936和3,254,025中大致教导的硼化法后处理。分散剂的硼化容易通过用硼化合物(如氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸酯)以足以为每摩尔酰化氮组合物提供大约0.1至大约20原子比例硼的量处理含酰基氮的分散剂实现。可用的分散剂含有大约0.05至大约2.0质量%,例如大约0.05至大约0.7质量%硼。在产物中作为

脱水硼酸聚合物(主要 $(\text{HBO}_2)_3$)出现的硼被认为以胺盐,例如二酰亚胺的偏硼酸盐形式结合到分散剂酰亚胺和二酰亚胺上。可以如下进行硼化:将通常为浆料形式的大约0.5至4质量%,例如大约1至大约3质量%(基于酰基氮化合物的质量计)的硼化合物(优选硼酸)添加到酰基氮化合物中并在搅拌下在大约135℃至大约190℃,例如140℃至170℃下加热大约1至大约5小时,然后氮气汽提。或者,可通过在除水的同时将硼酸添加到二羧酸材料和胺的热反应混合物中来进行硼处理。也可以使用本领域中公知的其它后反应法。本发明的高分子量高官能度分散剂优选不硼化。

[0027] 本发明的高分子量高官能度分散剂和/或“其它聚合分散剂添加剂”也可通过与“封端剂”反应而后处理。传统上已经将含氮分散剂“封端”以降低此类分散剂对含氟弹性体发动机密封件的不利作用。许多封端剂和方法是已知的。在已知的“封端剂”中,将碱性分散剂氨基转化成非碱性部分(例如酰氨基或亚氨基)的那些最合适。例如在美国专利Nos. 4,839,071;4,839,072和4,579,675中描述了含氮分散剂与乙酰乙酸烷基酯(例如乙酰乙酸乙酯(EAA))的反应。例如在美国专利No. 3,185,704中描述了含氮分散剂与甲酸的反应。在美国专利Nos. 4,663,064(乙醇酸);4,612,132;5,334,321;5,356,552;5,716,912;5,849,676;5,861,363(碳酸烷基酯和碳酸亚烷基酯,例如碳酸亚乙酯);5,328,622(单环氧化物);5,026,495;5,085,788;5,259,906;5,407,591(聚(例如双)-环氧化物)和4,686,054(马来酸酐或琥珀酸酐)中描述了含氮分散剂与其它合适的封端剂的反应产物。前述名单不是穷举的,其它将分散剂封端的方法是本领域技术人员已知的。本发明的高分子量高官能度分散剂优选不通过与封端剂反应后处理。

[0028] 含金属的或形成灰分的清净剂既充当减少或除去沉积物的清净剂,又充当酸中和剂或防锈剂,由此降低磨损和腐蚀并延长发动机寿命。清净剂通常包含极性头和长疏水尾。极性头包含酸性有机化合物的金属盐。该盐可含有基本化学计算量的金属,在这种情况下,它们通常被描述为正盐或中性盐。可通过使过量金属化合物(例如氧化物或氢氧化物)与酸性气体(例如二氧化碳)反应来掺入大量金属碱。所得高碱性清净剂包含作为金属碱(例如氢氧化物或碳酸盐)胶束的外层的经中和清净剂。

[0029] 清净剂传统上在稀释剂中提供以使清净剂组合物的仅大约50质量%至大约55质量%构成活性成分(A.I.)。商业清净剂的指定TBN实际上是清净剂组合物;在稀释剂油中稀释的清净剂;的TBN。稀释形式的正常或中性清净剂通常具有0至80mg KOH/g的总碱值或TBN(可通过ASTM D2896测量)。稀释形式的高碱性清净剂可具有150mg KOH/g或更大的TBN,并通常具有250至500mg KOH/g或更大的TBN。

[0030] 本发明的添加剂浓缩物包括清净剂胶体,其包含一种或多种在A.I.基础上具有大约370至大约1000mg KOH/g的TBN的高碱性清净剂,其衍生自选自(i)磺酸盐;(ii)酚盐;和(iii)羧酸盐(例如水杨酸盐)和金属,特别是碱金属或碱土金属,例如钠、钾、锂、钙和镁的一种或多种表面活性剂。在A.I.基础上计算的清净剂的TBN对应于大约200至大约500mg KOH/g的传统清净剂组合物(其中活性清净剂为稀释形式)的TBN。

[0031] 磺酸盐清净剂可由磺酸制备,所述磺酸通常通过烷基取代的芳烃(如由石油分馏或通过芳烃的烷基化获得的那些)的磺化获得。实例包括通过将苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤素衍生物(如氯苯、氯甲苯和氯萘)烷基化而得的那些。可以在催化剂存在下用具有大约3至多于70个碳原子的烷基化剂进行该烷基化。烷芳基磺酸盐通常含有每烷基取

代的芳族结构部分大约9至大约80个或更多碳原子,优选大约16至大约60个碳原子。

[0032] 该油性烷基或芳基磺酸盐可以用金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和醚中和。考虑最终产物所需TBN来选择金属化合物的量,但通常为化学计算所需量的大约100至220重量%(优选至少125重量%)。

[0033] 酚盐清净剂、酚和硫化酚的金属盐通过与适当的金属化合物,如氧化物或氢氧化物反应制备,并且可通过本领域中公知的方法获得中性或高碱性产物。硫化酚可通过使酚与硫或含硫的化合物(如硫化氢、单卤化硫或二卤化硫)反应制备,以形成通常为化合物的混合物的产物,其中通过含硫的桥桥连2个或更多酚。本文关于表面活性剂类型所用的术语“酚盐”也意在包括如例如美国专利No.5,616,816中所述的烷基桥连的酚缩合物;以及如例如美国专利No.7,462,583中所述的被-CHO或CH₂OH基团取代的桥连酚缩合物,有时被称作“水杨苷(saligenin)”。

[0034] 羧酸盐清净剂,例如水杨酸盐可通过使芳族羧酸与适当的金属化合物,如氧化物或氢氧化物反应制备,并且可通过本领域中公知的方法获得中性或高碱性产物。芳族羧酸的芳族结构部分可含有杂原子,如氮和氧。该结构部分优选仅含碳原子;该结构部分更优选含有六个或更多个碳原子;例如苯是优选的结构部分。该芳族羧酸可含有经亚烷基桥稠合或连接的一个或多个芳族结构部分,如一个或多个苯环。羧酸结构部分可直接或间接连接到芳族结构部分上。羧基团优选直接连接到芳族结构部分上的碳原子,如苯环上的碳原子上。该芳族结构部分更优选还含有第二官能团,如羟基或磺酸盐基,其可直接或间接连接到该芳族结构部分的碳原子上。

[0035] 芳族羧酸的优选实例是水杨酸及其硫化衍生物,如烷基取代的水杨酸及其衍生物。将例如烷基取代的水杨酸硫化的方法是本领域技术人员已知的。水杨酸通常通过酚盐的羧化,例如通过Kolbe-Schmitt法制备,在这种情况下通常在稀释剂中与未羧化的酚混合获得。

[0036] 油性水杨酸中的优选取代基是烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中,烷基有利地含有5至100,优选9至30,尤其是14至20个碳原子。如果存在多于一个烷基,所有烷基中的平均碳原子数优选为至少9以确保足够的油性。本文关于表面活性剂类型所用的术语“羧酸盐”也意在包括如例如美国专利Nos.5,714,443;5,716,914;6,090,759;和6,090,760中所述的通过羧酸,如硬脂酸改性的酚盐,如例如美国专利Nos.5,808,145;和6,001,785中所述的所谓“酚盐”,和例如美国专利No.6,200,936中所述的任选取代的桥连酚/水杨酸盐缩合物,有时被称作“萨利特(salixarate)”。

[0037] 可存在于本发明的浓缩物中的高碱性清净剂还包括如例如待审美国专利Nos.6,153,565;6,281,179;6,429,178;和6,429,179中所述用混合表面活性剂体系,例如酚盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐和磺酸盐/酚盐/水杨酸盐形成的“杂化”清净剂。

[0038] 本发明的润滑剂添加剂浓缩物可含有非本发明的中性清净剂和高碱性清净剂,以及本发明的高碱性清净剂,但是,本发明的高碱性清净剂构成该浓缩物中的胶体清净剂总质量的至少70质量%,如至少80质量%,优选至少85质量%,如至少90或95质量%。

[0039] 可用作本发明的添加剂浓缩物中的稀释剂的具有润滑粘性的油可选自天然润滑油、合成润滑油及其混合物。在100℃下测得的这些油的粘度通常为大约2mm²/sec(厘沩)至大约40mm²/sec,尤其是大约4mm²/sec至大约20mm²/sec。

[0040] 天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油);液体石油和加氢精制的、溶剂处理的或酸处理的链烷型、环烷型和混合链烷-环烷型矿物油。衍生自煤或页岩的具有润滑粘性的油也充当可用的基础油。

[0041] 合适的稀释剂油的其它实例是天然气合成油(gas-to-liquid oil,“GTL”),即该稀释剂油可以是衍生自由含H₂和CO的合成气使用费托催化剂制成的费托合成烃的油。这些烃通常需要进行进一步加工才可用作稀释剂油。例如,它们可通过本领域中已知的方法加氢异构化;加氢裂化和加氢异构化;脱蜡;或加氢异构化和脱蜡。

[0042] 合成润滑油包括烃油和卤代烃油,如聚合和互聚的烯烃(例如聚丁烯、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(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯);聚苯基(例如联苯基、三联苯、烷基化聚酚);和烷基化二苯醚和烷基化二苯硫和它们的衍生物、类似物和同系物。

[0043] 烯化氧聚合物和互聚物及其末端羟基已通过酯化、醚化等改性的衍生物构成另一类已知的合成润滑油。这些的实例为通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制成的聚氧化烯聚合物、聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚(例如分子量为1000的甲基聚异丙二醇醚或分子量为1000至1500的聚乙二醇二苯醚);和它们的单-和多羧酸酯,例如四乙二醇的乙酸酯、混合C₃-C₈脂肪酸酯和C₁₃氧代酸二酯。

[0044] 另一合适类型的合成润滑油包含二羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和链烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚合物、丙二酸、烷基丙二酸、链烯基丙二酸)与各种醇(例如丁基醇、己基醇、十二烷基醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇)的酯。此类酯的具体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、癸二酸二廿烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己二酯、和通过使用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。

[0045] 可用作合成油的酯还包括由C₅至C₁₂单羧酸和多元醇和多元醇酯(例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇)制成的那些。

[0046] 硅基油,如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基硅油和硅酸盐油构成合成润滑剂的另一可用类型;此类油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四-(2-乙基己基)酯、硅酸四-(4-甲基-2-乙基己基)酯、硅酸四(对叔丁基苯基)酯、六-(4-甲基-2-乙基己基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其它合成润滑油包括含磷的酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸二乙酯)和聚合四氢呋喃。

[0047] 该稀释剂油可包含第I类、第II类、第III类、第IV类或第V类基础油料或上述基础油料的掺合物。基础油料和基础油在本发明中的定义与American Petroleum Institute (API)出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”,Industry Services Department,第十四版,1996年12月,附录1,1998年12月中找到的一样。

[0048] 可以将附加添加剂掺入本发明的组合物中以满足特定性能要求。可包括在本发明的润滑油组合物中的添加剂的实例是金属防锈剂、粘度指数改进剂、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、摩擦改进剂、防沫剂、抗磨剂和倾点下降剂。下面更详细论述其中一些。

[0049] 二烷基二硫代磷酸金属盐常用作抗磨剂和抗氧化剂。该金属可以是碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐最常以润滑油组合物总重量的0.1至10,优选0.2至2

重量%的量用在润滑油中。它们可以根据已知技术通过首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA)(通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 反应)然后用锌化合物中和所形成的DDPA来制备。例如,可通过使伯醇和仲醇的混合物反应制造二硫代磷酸。或者,可以制备多种二硫代磷酸,其中一种二硫代磷酸上的烷基在性质上完全是仲烷基,其它上的烷基在性质上完全是伯烷基。为了制造锌盐,可以使用任何碱性或中性锌化合物,但最常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。商业添加剂通常由于在中和反应中使用过量碱性锌化合物而含有过量锌。

[0050] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低矿物油在使用中劣化的趋势。氧化劣化可表现为润滑剂中的油泥、金属表面上的清漆状沉积物和粘度升高。此类氧化抑制剂包括受阻酚、具有至少两个直接连接到氮上的芳基的芳胺(例如二苯胺)、具有优选 C_5 至 C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫酸酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性酚盐和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃或酯、磷酸酯、金属硫代氨基甲酸盐、如美国专利No. 4,867,890中所述的油溶性铜化合物和含钼化合物。

[0051] 也可以包含与最终油的其它成分相容的摩擦改进剂和燃料经济剂。此类材料的实例包括高级脂肪酸的甘油单酯,例如单油酸甘油酯;长链聚羧酸与二醇的酯,例如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯;噁唑啉化合物;和烷氧基化烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺,例如乙氧基化动物脂胺和乙氧基化动物脂醚胺。优选的润滑油组合物含有本发明的分散剂组合物、基础油和含氮摩擦改进剂。

[0052] 其它已知的摩擦改进剂包含油溶性有机钼化合物。此类有机钼摩擦改进剂还为润滑油组合物提供抗氧化和抗磨益处。作为此类油溶性有机钼化合物的实例,可以提到二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等,及其混合物。特别优选的是二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼。另外,该钼化合物可以是酸性钼化合物。这些化合物如通过ASTM试验D-664或D-2896滴定程序测得的那样与碱性氮化合物反应并且通常是六价的。包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其它碱金属钼酸盐和其它钼盐,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。

[0053] 合适的粘度改进剂的代表性实例是聚异丁烯、乙烯丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不饱和二羧酸和乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的互聚物、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的部分氢化均聚物。

[0054] 分散剂-粘度指数改进剂既充当粘度指数改进剂又充当分散剂。粘度指数改进剂分散剂的实例包括胺(例如芳胺)与烷基取代的单羧酸或二羧酸(其中烷基取代基包含长到足以赋予该化合物粘度指数改进性质的链)的反应产物。一般而言,该粘度指数改进剂分散剂可以是,例如, C_3 至 C_{10} 不饱和单羧酸或 C_4 至 C_{10} 二羧酸与具有4至20个碳原子的不饱和含氮单体的聚合物; C_2 至 C_{20} 烯烃与用胺、羟胺或醇中和的不饱和 C_3 至 C_{10} 单-或二-羧酸的聚合物;或乙烯与 C_3 至 C_{20} 烯烃的聚合物,其通过将 C_4 至 C_{20} 不饱和含氮单体接枝到其上或通过将不饱和酸接枝到聚合物骨架上并随后使接枝酸的羧酸基与胺、羟胺或醇反应来进一步反应。

[0055] 倾点下降剂,也称作润滑油流动改进剂(LOFI)降低流体会流动或可倾倒时的最低温度。此类添加剂是公知的。改进流体的低温流动性的那些添加剂的代表是富马酸 C_8 至 C_{18} 二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物以及聚甲基丙烯酸酯。可以由聚硅氧烷型防沫剂,例如硅油或聚二甲基硅氧烷提供泡沫控制。

[0056] 在本发明中,可能必须包括保持该掺合物的粘度稳定性的添加剂。因此,尽管含极性基团的添加剂在预混阶段实现适当低的粘度,但已经观察到,一些组合物在长期储存时粘度升高。有效控制这种粘度升高的添加剂包括在如上文公开的无灰分散剂的制备中使用的通过与单-或二羧酸或酐的反应官能化的长链烃。

[0057] 在本发明的润滑剂添加剂浓缩物中,分散剂与清净剂胶体的质量比优选为大约0.5至大约5.0,如大约1.0至大约4.0或大约1.5至大约3.0。优选地,在A.I.基础上,分散剂和高碱性胶体一起构成该浓缩物的至少28质量%,如至少29质量%或30质量%。本发明的润滑剂添加剂浓缩物的总添加剂含量可以为该浓缩物的总质量的大约30质量%至大约70质量%,如大约35质量%至大约50质量%。

[0058] 在本发明的润滑剂添加剂浓缩物中,分散剂-清净剂胶体复合物优选具有小于大约4,如小于大约3的改良增稠效率(TE_m ,如下文定义)。为确保可接受的操作稳定性,本发明的润滑剂添加剂浓缩物优选具有小于大约300cSt,如小于大约250cSt或小于大约200cSt的在100℃下的运动粘度(ν_{100})。

[0059] 参照下列实施例进一步理解本发明,其中除非另行指明,所有份数为重量份,并且其包括本发明的优选实施方案。

[0060] 实施例

[0061] 如上所述,分散剂扩链是指由多官能PIBSA单元与多官能胺单元的缩合产生的分散剂的尺寸提高。可以方便地通过作为在SN100基础油中的1%活性成分(AI)溶液检查分散剂的增稠效率(TE)评估分散剂扩链:

$$[0062] \quad TE = \log \nu_{is} / \nu_{is0}$$

[0063] 其中 ν_{is} =该溶液的运动粘度且 ν_{is0} =SN100基础油在100℃下的粘度。

[0064] 表1比较在各种PIB分子量和琥珀酸官能度水平下由使用传统PIB经氯辅助法制成的PIBSA制备的分散剂与由使用HR-PIB经烯法制成的PIBSA制备的分散剂的TE。在所有样品的制备中使用相同多胺和化学计量。

[0065] 表1

[0066]

Ex.	马来化法	PIB Mol.Wt.	官能度	TE
1	氯辅助	2225	1.4	0.057
2	氯辅助	2225	1.7	0.072
3	氯辅助	1300	1.7	0.071
4	烯	2300	1.4	0.056
5	烯	2300	1.9	0.047
6	烯	1300	1.9	0.047

[0067] 如所示,对于由使用传统PIB经氯辅助法制成的PIBSA制备的分散剂,提高官能度由扩链造成提高的粘度。但是,令人惊讶地,对于由使用HR-PIB经烯法制成的PIBSA制备的分散剂,提高官能度实际上被发现降低粘度。

[0068] 可以方便地通过检查在高浓缩介质中形成的分散剂-清净剂胶体复合物的改良增稠效率(TE_m)评估浓缩物中的分散剂与清净剂胶体之间的相互作用水平:

$$[0069] \quad TE_m = \log \nu_{is48} / \nu_{is0}$$

[0070] 其中 vis_{48} = 在SN100基础油中的48%AI分散剂-清净剂复合物在100℃下的运动粘度且 vis_0 = SN100基础油在100℃下的运动粘度。有意选择48%AI浓度以使可能的相互作用最大化。

[0071] 表2比较具有不同分散剂结构和分散剂/清净剂比率的分散剂-清净剂复合物的 TE_m 值,使用具有300mg KOH/g的TBN的高碱性磺酸钙清净剂。

[0072] 表2

[0073]

Ex.	马来 化法	PIB Mol. Wt.	PIBSA Funct.	在 48% Disp/Det.复合物 AI 下在 Disp./Det.掺混比下的 TE_m		
				Disp:Det =0.57	Disp:Det =0.91	Disp:Det =1.53
7	氯	2225	1.4	凝胶	2.39	2.12
8	氯	2225	1.7	凝胶	凝胶	凝胶
9	氯	1300	1.7	凝胶	凝胶	凝胶
10	烯	2300	1.4	1.84	1.77	1.74
11	烯	2300	1.9	1.99	1.84	1.77
12	烯	1300	1.9	2.25	1.95	1.81

[0074] 分散剂/清净剂复合物的粘度取决于分散剂/清净剂比率。在中等官能度水平(例如1.4)下,可以使用由经任一马来化法制成的PIBSA衍生的分散剂在大多数比率下制造浓缩复合物。但是,如上所示,在高官能度水平下,发现由使用HR-PIB经烯法制成的PIBSA衍生的分散剂在比由使用传统PIB经氯辅助法制成的PIBSA制备的分散剂低得多的程度上与高碱性清净剂相互作用。因此,可以使用具有改进的润滑剂性能所需的极高官能度水平的分散剂制造流体分散剂-清净剂浓缩物。

[0075] 分散剂/清净剂复合物的粘度也影响完全配制好的浓缩物或添加剂套装的粘度。表3显示各种分散剂/清净剂复合物如何影响配制好的添加剂套装的粘度。代表用于掺合PCM0曲轴箱润滑剂的添加剂套装的添加剂套装的组成显示在表4中,并对表3中所示的各实施例而言基本相同,不同的是如所示代入各种分散剂和分散剂-清净剂比率。

[0076] 表3

[0077]

Ex.	马来 化法	PIB Mol.Wt.	PIBSA Funct.	含分散剂-清净剂胶体的 adpacks 的 Kv ₁₀₀		
				ADP A AI = 28%*	ADP B AI = 30.2%*	ADP C AI = 32.6%*
				Disp:Det. = 1.4 (w/w)	Disp:Det. = 1.4 (w/w)	Disp:Det. = 1.9 (w/w)
13	氯	2225	1.4		78.8	104.7
14	氯	2225	1.7	245		403 (30% AI)
15	氯	1300	1.7	TVTM**	TVTM**	TVTM*
16	烯	2300	1.4		65.1	88.4
17	烯	2300	1.9		66.9	90.8
18	烯	1300	1.9		99.2	146.2

[0078] *添加剂套装中的分散剂-清净剂胶体的AI

[0079] *太粘以致无法测量

[0080] 表4

[0081]

	ADP A	ADP B	ADP C
Disp./Det.(w/w)	1.4	1.4	1.9
Disp.+Det.AI(%)	28	30.2	32.6
	%Comp.	%Comp.	%Comp.
分散剂	16.5	17.7	21.2
高碱性磺酸钙Det.(545TBN,A.I.)	11.5	12.5	11.4
ZDDP	14.2	15.2	13.7
二硫代氨基甲酸铝AO	1.8	1.9	1.8
胺类抗氧化剂	10.7	11.4	10.3
稀释剂油	余量	余量	余量
套装处理率	7.5	7.1	7.8

[0082] 如表3中所示,在1.4的分散剂官能度下,具有各种类型的分散剂/清净剂复合物的添加剂套装都具有相当的粘度性质。在将分散剂官能度提高到1.7时,含有大约30%A.I.的分散剂/清净剂复合物、含有使用传统PIB经氯辅助的马来化法衍生的分散剂的添加剂套装表现出远高于在100℃下300cSt的正常商业限额的粘度。相反,含有大约30%A.I.的分散剂/清净剂复合物、含有使用HR PIB经烯马来化法衍生的分散剂的添加剂套装甚至在使用

具有1.9官能度的分散剂时也提供可接受的粘度。

[0083] 如使用工业标准Sequence IIIG试验测得的各种分散剂在相同的所有磺酸盐配制剂中的活塞沉积物控制性能显示在表5中。加权活塞沉积(Weighted Piston Deposits)是一种质量评定,其中较高数值是指较干净的活塞。

[0084] 表5

[0085]

Ex.	马来化法	PIB Mol.Wt.	官能度	WPD***
19	氯辅助	2225	1.4	3.4
20	氯辅助	2225	1.7	2.9
21	氯辅助	1300	1.4	3.2
22	氯辅助	1300	1.7	2.9
23	烯	2300	1.4	3.8
24	烯	2300	1.9	4.2
25	烯	1300	1.4	3.6
26	烯	1300	1.9	3.8

[0086] ***加权活塞沉积(Weighted Piston Deposits),Sequence IIIG

[0087] 如表5中所示,对于使用传统PIB经氯辅助的马来化法衍生的分散剂,提高分散剂官能度导致如通过Sequence IIIG试验测得的活塞沉积物控制性能显著降低。相反,对于使用HR PIB经烯马来化法衍生的分散剂,发现提高分散剂官能度不会造成活塞沉积物控制性能降低,并实际上提供改进,特别是在使用较高分子量分散剂时。

[0088] 应该指出,本发明的润滑剂添加剂浓缩物和润滑油组合物包含在混合前和后在化学上可能保持或未保持相同的指定的独立(即单独)组分。因此,要理解的是,该组合物的各种组分(基本的以及任选的和常规的)可能在配制、储存或使用条件下反应,本发明也涉及并涵盖由于任何这样的反应可获得或已获得的产物。

[0089] 本文所述的所有专利、文章和其它材料的公开内容全文经此应用引用并入本说明书。已经在前述说明书中描述了本发明的原理、优选实施方案和操作模式。申请人递交的是他们的发明,但不应被视为限于所公开的特定实施方案,因为所公开的实施方案被认为是示例性而非限制性的。本领域技术人员可以在不背离本发明的精神的情况下作出改变。