



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109652172 B

(45) 授权公告日 2022.11.18

(21) 申请号 201811182718.1

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2018.10.11

C10M 169/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C10N 30/06 (2006.01)

申请公布号 CN 109652172 A

C10N 40/02 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.04.19

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

(30) 优先权数据

17196225.1 2017.10.12 EP

(56) 对比文件

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

WO 9604355 A1, 1996.02.15

地址 英国牛津郡

WO 9604355 A1, 1996.02.15

(72) 发明人 P·J·伍德沃德 A·A·坎特

EP 0107282 A2, 1984.05.02

N·A·马勒 O·J·德拉默尔

EP 0107282 A2, 1984.05.02

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

US 4664825 A, 1987.05.12

11247

审查员 郑晓晓

专利代理人 李颖 张蓉珺

权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种润滑油组合物，包含以下组分或通过混合以下组分制得：(A) 主要量的润滑粘度的油；(B) 一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂，作为有效次要量的添加剂，所述量为所述润滑油组合物提供大于或等于0.01质量%硫；和(C) 一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子的烯烃，作为有效次要量的添加剂，其显示改进的腈弹性体密封件相容性。

1. 润滑油组合物,包含以下组分或通过混合以下组分制得:

(A) 以基于润滑油组合物的总质量计超过50质量%的量存在的润滑粘度的油;

(B) 一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂,其存在量为以润滑油组合物的总质量为基础计为所述润滑油组合物提供0.01至0.5质量%硫;

(C) 一种或多种油溶性或油分散性的具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃,作为基于所述润滑油组合物的总质量大于或等于0.01质量%的有效次要量的添加剂;和

(E) 一种或多种二烃基二硫代磷酸金属盐,作为有效次要量的添加剂,为润滑油组合物提供基于所述润滑油组合物的总质量计不超过1200质量ppm磷,根据ASTM D5185测量。

2. 根据权利要求1中所述的组合物,其中所述一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂选自:一种或多种硫化C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub>烯烃;一种或多种含硫酚类抗氧化剂;一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸酯;一种或多种含硫钼化合物;和它们的组合。

3. 根据权利要求1中所述的组合物,其中所述一种或多种含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基酯;一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸甘油酯;和它们的组合。

4. 根据权利要求2中所述的组合物,其中所述一种或多种含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基酯;一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸甘油酯;和它们的组合。

5. 根据权利要求3中所述的组合物,其中所述一种或多种含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸甲基酯。

6. 根据权利要求4中所述的组合物,其中所述一种或多种含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸甲基酯。

7. 根据权利要求2-6任一项中所述的组合物,其中所述一种或多种油溶性或油分散性硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸酯衍生自将植物油和/或植物油的酯交换产物硫化。

8. 根据权利要求7中所述的组合物,其中所述一种或多种油溶性或油分散性硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸酯衍生自将如下物质硫化:棕榈油、玉米油、葡萄籽油、椰子油、棉花籽油、小麦胚芽油、大豆油、红花油、橄榄油、花生油、菜籽油、向日葵油或它们的酯交换产物,和它们的组合。

9. 根据权利要求7中所述的组合物,其中所述一种或多种油溶性或油分散性硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸酯衍生自将如下物质硫化:菜籽油、棕榈油或它们的酯交换产物,和它们的组合。

10. 根据权利要求2-6、8-9任一项中所述的组合物,其中所述一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸酯具有5-30质量%的硫含量。

11. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述一种或多种硫化脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>烃基脂肪酸酯具有5-30质量%的硫含量。

12. 根据权利要求2中所述的组合物,其中所述一种或多种含硫钼化合物是一种或多种含硫有机钼化合物。

13. 根据权利要求2中所述的组合物,其中所述一种或多种含硫钼化合物是一种或多种二硫代氨基甲酸钼。

14. 根据权利要求1-6、8-9、11-13任一项中所述的组合物,其中所述含硫抗氧化剂按为

所述润滑油组合物提供0.03至0.5质量%硫的量存在。

15. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述含硫抗氧化剂按为所述润滑油组合物提供0.03至0.5质量%硫的量存在。

16. 根据权利要求10所述的组合物,其中所述含硫抗氧化剂按为所述润滑油组合物提供0.03至0.5质量%硫的量存在。

17. 根据权利要求1-6、8-9、11-13、15-16任一项中所述的组合物,其中所述具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃是一种或多种C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-1-烯烃。

18. 根据权利要求14所述的组合物,其中所述具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃是一种或多种C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-1-烯烃。

19. 根据权利要求1-6、8-9、11-13、15-16、18任一项中所述的组合物,其中所述具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃是一种或多种C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-1-烯烃。

20. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃是一种或多种C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-1-烯烃。

21. 根据权利要求1-6、8-9、11-13、15-16、18、20任一项中所述的组合物,其中含硫抗氧化剂的存在量为所述润滑油组合物提供0.1至0.3质量%硫。

22. 根据权利要求19所述的组合物,其中含硫抗氧化剂的存在量为所述润滑油组合物提供0.1至0.3质量%硫。

23. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃包含十二碳-1-烯、十四碳-1-烯、十六碳-1-烯、十八碳-1-烯和它们的组合。

24. 根据权利要求22所述的组合物,其中所述具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃包含十二碳-1-烯、十四碳-1-烯、十六碳-1-烯、十八碳-1-烯和它们的组合。

25. 根据权利要求1-6、8-9、11-13、15-16、18、20、22-24任一项中所述的组合物,其中所述一种或多种油溶性或油分散性的具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃按大于或等于0.1质量%至小于或等于5.0质量%的量存在,基于所述润滑油组合物的总质量。

26. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述一种或多种油溶性或油分散性的具有单个碳碳双键的无环C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-1-烯烃按大于或等于0.1质量%至小于或等于5.0质量%的量存在,基于所述润滑油组合物的总质量。

27. 根据权利要求1-6、8-9、11-13、15-16、18、20、22-24、26任一项中所述的组合物,其中所述润滑油组合物还包括除添加剂组分(B)和(C)以外的有效次要量的一种或多种共添加剂,选自无灰分散剂、金属清净剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、倾点下降剂、抗磨剂、摩擦改进剂、破乳剂、消泡剂和粘度改进剂。

28. 根据权利要求25所述的组合物,其中所述润滑油组合物还包括除添加剂组分(B)和(C)以外的有效次要量的一种或多种共添加剂,选自无灰分散剂、金属清净剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、倾点下降剂、抗磨剂、摩擦改进剂、破乳剂、消泡剂和粘度改进剂。

29. 润滑火花点火或压缩点火内燃发动机的方法,包括用根据权利要求1至28任一项中所述的润滑油组合物润滑所述发动机。

30. 一种改进润滑油组合物与内燃发动机中存在的腈弹性体密封件的相容性的方法,包括用权利要求1-28任一项中所述的润滑油组合物润滑发动机。

31. 一种防止和/或抑制与所述含硫抗氧化剂和内燃发动机中存在的腈弹性体密封件



## 润滑油组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及汽车发动机用润滑油组合物(车用润滑油组合物),特别是曲轴箱润滑油组合物。更具体地,本发明涉及用于汽油(火花点火)和柴油(压缩点火)内燃发动机的曲轴箱润滑油组合物(曲轴箱润滑剂),但非排它地。特别地,本发明涉及包括含硫添加剂组分,如含硫抗氧化剂添加剂组分的此类润滑油组合物,其在用于润滑汽车发动机时典型地显示改进的腈弹性体密封件相容性性能。本发明还涉及,但非排它地,包括含硫添加剂组分,例如含硫抗氧化剂组分的此类润滑油组合物,其在用于润滑汽车发动机时显示改进的铜腐蚀性能和/或铅腐蚀性能。另外,本发明还涉及(一种或多种)烯烃作为添加剂组分在包括含硫添加剂组分(特别是含硫抗氧化剂组分)的此类润滑油组合物中用来缓和所述含硫添加剂组分所伴随的与(一个或多个)腈弹性体密封件的不相容性,和/或用来缓和当所述润滑油组合物用来润滑发动机时与所述含硫添加剂组分相伴随的铜腐蚀和/或铅腐蚀的用途;在腈密封件相容性和/或铜腐蚀性能和/或铅腐蚀性能方面的此种改进典型地可在基本上维持所述润滑剂的抗氧化性能(即没有显著地影响含硫抗氧化剂添加剂组分的功效)的同时实现。

### 背景技术

[0002] 汽车发动机用润滑油组合物(例如曲轴箱润滑剂)包括用来增强润滑剂性能特征的添加剂,这典型地是消费者和发动机制造商在确认特定润滑剂能用在它们的发动机之前所要求的。然而,希望增强润滑剂性能特征的同时,仍持续努力来降低润滑剂中的硫酸盐灰分、磷和硫的含量,这归因于环境关注和确保与污染控制设备(例如催化转化器和颗粒捕集器)的相容性这两方面。

[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。虽然特定的添加剂可能在发动机性能的一个方面中显示好处,但该添加剂也可能在另一个方面中显示不利的影响。含硫化合物已被视为润滑剂中的备选和补充添加剂组分,特别是由于它们的抗氧化性能,但是这些含硫化合物的成功使用是有限的和不同程度的,这主要归因于此类化合物的硫含量和向润滑剂中引入硫,它们与铜腐蚀和/或铅腐蚀(特别是铜腐蚀)的相关性,和它们与现代内燃发动机和变速器中存在的腈弹性体密封件的差相容性。发动机制造商(通常称为“OEM”)在确认润滑剂能用在它们的发动机中之前,要求润滑剂通过许多性能试验,包括与腈弹性体密封件的相容性试验、铜和铅腐蚀试验。

[0004] 相应地,本发明旨在提供一种润滑油组合物(特别是用于汽车内燃发动机的润滑油组合物),其包括含硫添加剂组分,优选含硫抗氧化剂添加剂组分,所述润滑油组合物在使用中显示改进的与腈弹性体密封件的相容性,优选不会显著地损害与所述含硫添加剂有关的抗氧化性能。本发明还旨在提供包括含硫添加剂化合物(优选含硫抗氧化剂添加剂)的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物显示改进的(一个或多个)铜腐蚀和/或铅腐蚀性能特征,特别是铜腐蚀性能特征,优选不会显著地损害与所述含硫添加剂有关的抗氧化性能。

## 发明内容

[0005] 根据第一方面,本发明提供润滑油组合物,其包含以下组分或通过混合以下组分制备:

[0006] (A) 主要量的润滑粘度的油;

[0007] (B) 一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂,作为有效次要量的添加剂,为所述润滑油组合物提供大于或等于0.01质量%硫;和

[0008] (C) 一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子的烯烃,作为有效次要量的添加剂。

[0009] 优选地,本发明的润滑油组合物是用于内燃发动机的曲轴箱润滑剂。合适地,本发明的润滑油组合物适合于润滑汽油(火花点火)和柴油(压缩点火)内燃发动机。

[0010] 已经出乎意料地发现,本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)可以作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中用于改进所述润滑油组合物与现代内燃发动机中存在的腈弹性体密封件的相容性。此外,腈弹性体密封件相容性方面的改进可典型地在基本上维持所述润滑油组合物和/或含硫抗氧化剂添加剂(B)的抗氧化性能特性(即对所述含硫抗氧化剂添加剂的功效基本上没有损害)的同时实现。已经相应地发现,当所述润滑油组合物用来润滑发动机,尤其是内燃发动机时,本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)可以以有效次要量用作润滑油组合物中的添加剂来防止和/或抑制腈弹性体密封件与本文中所述的含硫抗氧化剂添加剂(B)之间的不相容性,但仍然基本上保持与所述含硫抗氧化剂添加剂(B)有关的抗氧化性能。

[0011] 此外,还已经发现,本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)可以用作有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中来降低和/或抑制与此种润滑油组合物相关联的铜和/或铅腐蚀,特别是铜腐蚀。此外,抗腐蚀性能方面的改进可典型地在基本上维持所述润滑油组合物和/或含硫抗氧化剂添加剂(B)的抗氧化性能特性(即对所述含硫抗氧化剂添加剂的功效基本上没有损害)的同时实现。已经相应地发现,当所述润滑油组合物用来润滑发动机,尤其是内燃发动机时,本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)可以用作润滑油组合物中的有效次要量的添加剂来防止和/或抑制与本文中所述的含硫抗氧化剂添加剂(B)相关联的铜和/或铅腐蚀,特别是铜腐蚀,但仍基本上保持了所述含硫抗氧化剂添加剂(B)的抗氧化性能。

[0012] 根据第二方面,本发明提供润滑火花点火或压缩点火内燃发动机的方法,包括用根据本发明第一方面所述的润滑油组合物润滑所述发动机。优选地,所述火花点火或压缩点火内燃发动机是汽车内燃发动机。

[0013] 根据第三方面,本发明提供本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油

分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中在润滑火花点火或压缩点火内燃发动机时用来改进所述润滑油组合物与所述内燃发动机中存在的腈弹性体密封件的相容性的用途(例如在所述发动机运转期间)。

[0014] 根据第四方面,本发明提供本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中在润滑火花点火或压缩点火内燃发动机时用来防止和/或抑制与所述含硫抗氧化剂添加剂(B)和所述内燃发动机中存在的腈弹性体密封件相关联的不相容性的用途(例如在所述发动机运转期间)。

[0015] 根据第五方面,本发明提供本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中在润滑火花点火或压缩点火内燃发动机时用来降低和/或抑制所述润滑油组合物的铜腐蚀的用途(例如在所述发动机运转期间)。

[0016] 根据第六方面,本发明提供本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中在润滑火花点火或压缩点火内燃发动机时用来降低和/或抑制与所述含硫抗氧化剂添加剂(B)相关联的铜腐蚀的用途(例如在所述发动机运转期间)。

[0017] 根据第七方面,本发明提供本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中在润滑火花点火或压缩点火内燃发动机时用来降低和/或抑制所述润滑油组合物的铅腐蚀的用途(例如在所述发动机运转期间)。

[0018] 根据第八方面,本发明提供本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)作为有效次要量的添加剂在包含主要量的润滑粘度的油和本文中所述的作为有效次要量的添加剂的一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的润滑油组合物中在润滑火花点火或压缩点火内燃发动机时用来降低和/或抑制与所述含硫抗氧化剂添加剂(B)相关联的铅腐蚀的用途(例如在所述发动机运转期间)。

[0019] 合适地,本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C)在本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物中的用途典型地不显著地影响含硫抗氧化剂(B)的抗氧化性能特性(即与所述含硫抗氧化剂相关的抗氧化性能得到基本上维持)。相应地,在本发明第三至第八方面的每种独立用途中,在根据本发明第二方面的方法中和在本发明第一方面的润滑油组合物中,所述一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂(B)的抗氧化性能和/或所述润滑油组合物的抗氧化性能典型地基本上得到维持(即基本上未受影响),尽管包括了本文中所述的一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更

多碳原子)的烯烃(C)作为所述润滑油组合物中的添加剂组分。

[0020] 合适地,在本发明的第三至第八方面中所述的润滑油组合物中的每一种可以各自独立地包括为所述润滑油组合物提供大于或等于0.01质量%硫的量本文中所述的一种或多种含硫抗氧化剂(B)。

[0021] 优选地,所述一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂选自:一种或多种硫化( $C_4-C_{25}$ )烯烃;一种或多种含硫酚类抗氧化剂;一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯;一种或多种含硫钼化合物,和它们的组合。高度优选的一种或多种含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯;一种或多种含硫钼化合物;和它们的组合。特别优选的是一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯。

[0022] 优选地,本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地包括为所述润滑油组合物提供大于或等于0.01,更优选大于或等于0.02,甚至更优选大于或等于0.03,甚至更优选大于或等于0.04质量%硫的量的所述一种或多种含硫抗氧化剂(B),基于所述润滑油组合物的总质量。优选地,本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地包括为所述润滑油组合物提供小于或等于0.5,更优选小于或等于0.4,甚至更优选小于或等于0.3,甚至更优选小于或等于0.2,甚至更优选小于或等于0.15质量%硫的量的所述一种或多种含硫抗氧化剂(B),基于所述润滑油组合物的总质量。合适地,本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地包括为所述润滑油组合物提供0.02-0.2,优选0.02-0.15,甚至更优选0.02-0.1,甚至更优选0.04-0.1质量%硫的量的所述一种或多种含硫抗氧化剂(B),基于所述润滑油组合物的总质量。

[0023] 优选地,本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地包括大于或等于0.01,更优选大于或等于0.03,甚至更优选大于或等于0.05,甚至更优选大于或等于0.07,甚至更优选大于或等于0.10,甚至更优选大于或等于0.15,甚至更优选大于或等于0.20质量%的量的所述一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C),基于所述润滑油组合物的总质量。优选地,本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地包括小于或等于7.5,更优选小于或等于5.0,更优选小于或等于4.0,甚至更优选小于或等于3.0,甚至更优选小于或等于2.0,甚至更优选小于或等于1.5质量%的量的所述一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C),基于所述润滑油组合物的总质量。合适地,本发明第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地包括0.05-3.0,优选0.1-2.0,更优选0.2-1.5质量%的量的所述一种或多种油溶性或油分散性的含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的烯烃(C),基于所述润滑油组合物的总质量。

[0024] 本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物可以各自独立地还包括一种或多种油溶性或油分散性不含硫无灰抗氧化剂(D)作为有效次要量的添加剂。优选地,所述一种或多种不含硫无灰抗氧化剂包括胺类抗氧化剂,例如芳族胺抗氧化剂,酚类抗氧化剂,例如位阻酚酯,或它们的组合。如果存在,所述一种或多种不含硫无灰抗氧化剂(D)优选包括芳族胺抗氧化剂。优选地,如果存在,所述一种或多种不含硫无灰抗氧化剂(D),或此类抗氧化剂的总量按0.1-5.0,优选0.25-3.0质

量%的量存在,基于所述润滑油组合物的总质量。

[0025] 优选地,本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地还包括一种或多种二烃基二硫代磷酸金属盐(E)(例如(一种或多种)ZDDP)作为有效次要量的添加剂组分。合适地,如果存在,所述一种或多种二烃基二硫代磷酸金属盐(例如(一种或多种)ZDDP)按足以提供不超过1200ppm,优选不超过1000ppm,更优选不超过900ppm,最优选不超过850ppm磷的量添加到所述(一种或多种)润滑油组合物中,基于所述润滑油组合物的总质量,根据ASTM D5185测量。合适地,如果存在,所述一种或多种二烃基二硫代磷酸金属盐(例如(一种或多种)ZDDP)按足以提供至少100ppm,优选至少350ppm,更优选至少500ppm磷的量添加到所述(一种或多种)润滑油组合物中,基于所述润滑油组合物的总质量,根据ASTM D5185测量。应当理解,虽然(一种或多种)二烃基二硫代磷酸金属盐(E)可显示抗氧化活性,但是此种化合物在本发明范围内不被视为(一种或多种)含硫抗氧化剂(B)。

[0026] 优选地,本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的(一种或多种)润滑油组合物可以各自独立地还包括一种或多种无灰分散剂(F)。优选地,所述一种或多种无灰分散剂包括一种或多种含氮无灰分散剂,更优选一种或多种聚烯基琥珀酰亚胺分散剂,最优选一种或多种聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂。合适地,如果存在,所述一种或多种无灰分散剂按0.1-20,优选1-15,更优选2-10质量%的量存在,基于所述润滑油组合物的总质量。合适地,如果存在,所述一种或多种含氮无灰分散剂为所述(一种或多种)润滑油组合物提供至多0.20,优选至多0.15,更优选至多0.10质量%氮,基于组合物的总质量,根据ASTM方法D5291测量。合适地,如果存在,所述一种或多种含氮无灰分散剂为所述(一种或多种)润滑油组合物提供大于或等于0.01,优选大于或等于0.02,更优选大于或等于0.03质量%氮,基于组合物的总质量,根据ASTM方法D5291测量。

[0027] 如果存在,所述一种或多种无灰分散剂可以包含为所述(一种或多种)润滑油组合物提供至少10,例如至少30,例如,至少50或甚至至少70ppm硼的一种或多种硼酸化无灰分散剂,基于所述润滑油组合物的总质量。如果存在,所述(一种或多种)硼酸化无灰分散剂合适地为所述润滑油组合物提供不超过1000,优选不超过750,更优选不超过500ppm硼,基于所述润滑油组合物的总质量。

[0028] 优选地,本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物可以各自独立地还包括有效次要量(例如0.1-30质量%)的一种或多种除添加剂组分(B)和(C)和如果存在的话任选的添加剂组分(D)-(F)以外的共添加剂,选自金属清净剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、倾点下降剂、分散剂、抗磨剂、摩擦改进剂、破乳剂、消泡剂和粘度改进剂。

[0029] 合适地,本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物各自独立地具有小于或等于1.2,优选小于或等于1.1,更优选小于或等于1.0质量%(ASTM D874)的硫酸盐灰分含量,基于组合物的总质量。

[0030] 优选地,本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物各自独立地含有低水平的磷。合适地,所述(一种或多种)润滑油组合物各自独立地按小于或等于0.12,优选小于或等于0.11,更优选小于或等于0.10,甚至更优选小于或等于0.09,甚至更优选小于或等于0.08,最优选小于或等于0.07质量%磷

(ASTM D5185) 的量含有磷, 基于组合物的总质量。合适地, 所述(一种或多种)润滑油组合物各自独立地按大于或等于0.01, 优选大于或等于0.02, 更优选大于或等于0.03, 甚至更优选大于或等于0.05质量%磷 (ASTM D5185) 的量含有磷, 基于组合物的总质量。

[0031] 典型地, 所述(一种或多种)润滑油组合物可以含有低水平的硫。优选地, 本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物各自独立地按至多0.6, 更优选至多0.5, 甚至更优选至多0.4, 甚至更优选至多0.3, 甚至更优选至多0.2质量%硫 (ASTM D2622) 的量含有硫, 基于组合物的总质量。

[0032] 典型地, 本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物各自独立地含有至多0.30, 更优选至多0.20, 最优选至多0.15质量%氮, 基于组合物的总质量, 根据ASTM方法D5291测量。

[0033] 合适地, 本发明第一方面的和本发明第二、第三、第四、第五、第六、第七和第八方面中所述的润滑油组合物各自独立地具有4-15, 优选5-12mgKOH/g的总碱值 (TBN), 根据ASTM D2896测量。

[0034] 根据一个优选的实施方案, 第一方面的和本发明第二至第八方面中所述的润滑油组合物包含以下组分或通过混合以下组分制得:

[0035] (A) 主要量的润滑粘度的油;

[0036] (B) 一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂, 作为有效次要量的添加剂, 为所述润滑油组合物提供大于或等于0.01质量%硫, 选自: (一种或多种) 硫化C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub>烯烃、(一种或多种) 硫化脂族 (C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>) 烷基脂肪酸酯、(一种或多种) 无灰硫化酚类抗氧化剂、(一种或多种) 含硫有机钼化合物和它们的组合; 和

[0037] (C) 一种或多种油溶性或油分散性的C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, 优选C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, 优选C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, 更优选C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>烯烃, 作为大于或等于0.01质量%的有效次要量的添加剂, 基于所述润滑油组合物的总质量。

[0038] 优选地, 所述一种或多种油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂 (B) 选自一种或多种硫化脂族 (C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>) 烷基脂肪酸酯、一种或多种二-或三-核二硫代氨基甲酸钼, 和它们的组合, 特别是一种或多种硫化脂族 (C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>) 烷基脂肪酸酯, 如本文中所述。

[0039] 优选地, 所述一种或多种油溶性或油分散性的C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烯烃是一种或多种线性无环C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, 更优选一种或多种线性无环C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, 甚至更优选一种或多种线性无环C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, 甚至更优选一种或多种线性无环C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>烯烃, 特别是(一种或多种) 1-烯烃。高度优选的一种或多种油溶性或油分散性的C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烯烃包括癸-1-烯、十二碳-1-烯、十四碳-1-烯、十六碳-1-烯、十八碳-1-烯和它们的组合; 特别是十二碳-1-烯、十四碳-1-烯、十六碳-1-烯、十八碳-1-烯和它们的组合; 甚至更特别是十四碳-1-烯。

[0040] 在本说明书中, 以下词语(如果使用和当使用时)具有下面给出的意义:

[0041] “活性成分”或“(a.i.)”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂材料;

[0042] “包含”或任何同类语言说明存在给定的特征、步骤或整体或组分, 但是不排除存在或添加一种或多种其它的特征、步骤、整体、组分或它们的组合; 表述“由...组成”或“主要由...组成”或同类表述可以包括在“包含”或同类表述内, 表述“主要由...组成”允许包括不实质上影响其所应用的组合物的特征的物质; 表述“由...组成”或同类表述是指只存在该表述涉及的指定特征、步骤、整体组分或组合;

[0043] “烃基”是指含氢和碳原子的化合物的一价化学基团(即单价基团),该基团直接地经碳原子与化合物的其余部分键合。该基团可以含有除碳和氢以外的一个或多个原子,只要它们不影响该基团基本上是烃基的性质。本领域技术人员知悉适宜的基团(例如,卤,尤其是氯和氟,氨基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、sulfoxy等等)。优选地,烃基基团主要由氢和碳原子组成,除非另外指明。更优选,烃基基团由氢和碳原子组成,除非另外指明。优选地,烃基基团是C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烃基,更优选脂族烃基,例如C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>脂族烃基。术语“烃基”包括本文中所述的“烷基”、“烯基”和“芳基”;

[0044] “烃”是指含氢和碳原子的化学化合物并且在其它方面如术语“烃基”所定义;

[0045] “烷基”是指C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,其直接经由单个碳原子与化合物的其余部分键合。除非另外指明,当存在足够数目的碳原子时,烷基可以是线性(即未支化)或支化的,可以是环状、无环或部分环状/无环的。优选地,烷基包括线性或支化的无环烷基。烷基的代表性实例包括,但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、二甲基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基和三十烷基;

[0046] “烯基”是指包括至少一个碳碳双键并直接地经由单个碳原子与化合物的其余部分键合的C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>,优选C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>基团,并且在其它方面如“烷基”所定义;

[0047] “亚烷基”和“烷烃二基”同义,是指从烷烃通过从两个不同碳原子除去氢原子而衍生的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>,优选C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>,更优选C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>二价饱和无环脂族烃基;它可以是线性或支化的。亚烷基的代表性实例包括亚乙基(乙烷二基)、亚丙基(丙烷二基)、亚丁基(丁烷二基)、亚异丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、1-甲基亚乙基、1-乙基亚乙基、1-乙基-2-甲基亚乙基、1,1-二甲基亚乙基和1-乙基亚丙基;

[0048] “聚(亚烷基)”和“聚(烯烃)”同义,是指含合适的烷烃二基重复基团的聚合物。此类聚合物可以通过合适烯烃的聚合形成(例如聚异丁烯可以通过使异丁烯聚合形成);

[0049] “芳基”是指任选被一个或多个烷基、卤、羟基、烷氧基和氨基取代的,直接经由单个碳原子与化合物的其余部分键合的C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,优选C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳族基团。优选的芳基包括苯基和萘基和它们的取代的衍生物,特别是苯基及其烷基取代衍生物;

[0050] (C)代表的“烯烃”是指包括至少一个碳碳双键的烃化合物并且当存在足够数目的碳原子时可以是线性或支化的,环状、无环或部分环状/无环的。优选的(一种或多种)烯烃包括(一种或多种)无环烯烃,更优选(一种或多种)线性无环烯烃。术语烯烃包括所有几何和结构异构体。高度优选的烯烃化合物包括其中至少一个碳碳双键代表仅有的官能团的化合物。(C)代表的含大于或等于10个碳原子的烯烃的代表性实例包括,但不限于,癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、十五碳烯、十六烷、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十碳烯、二十一碳烯和二十二碳烯;

[0051] “一元羧酸”是指包括单个羧酸官能团的烃基一元羧酸;

[0052] “脂族烃基脂肪酸”是指具有脂族C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>,优选C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>,最优选C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>烃基链的一元羧酸。此类化合物可以在本文称作脂族(C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>),更优选(C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>),最优选(C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>)烃基一元羧酸或烃基脂肪酸(其中C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>表示所述脂肪酸的脂族烃基链中的碳原子的总数,所述脂肪酸本身由于所述羧基碳原子的存在而包括总共C<sub>x+1</sub>至C<sub>y+1</sub>个碳原子)。优选地,脂族烃基脂肪

酸(包括羧基碳原子在内)具有偶数个碳原子。脂肪酸的脂族烃基链可以是饱和或不饱和的(即包括至少一个碳碳双键);优选地,所述脂族烃基链是不饱和的并包括至少一个碳碳双键—此类脂肪酸可以从天然来源获得(例如衍生自动物或植物油)和/或通过相应的饱和脂肪酸的还原获得。应当理解,相应的(一种或多种)脂族烃基脂肪酸酯的(一个或多个)脂族烃基链的一部分是不饱和的(即包括至少一个碳碳双键)以容许与硫反应形成相应的(一种或多种)硫化脂族烃基脂肪酸酯;

[0053] “脂族烃基脂肪酸酯”是指可通过将相应的脂族烃基脂肪酸的一元羧酸官能团转化成酯基获得的酯。合适地,将所述脂族烃基脂肪酸的一元羧酸官能团转化成烃基酯,优选C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>脂族烃基酯,例如烷基酯,优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基酯,特别是甲基酯。替代地或额外地,所述脂族烃基脂肪酸的一元羧酸官能团可以为天然甘油酯形式。相应地,术语“脂族烃基脂肪酸酯”涵盖(一种或多种)脂族烃基脂肪酸甘油酯和(一种或多种)脂族烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>脂族烃基酯,(例如(一种或多种)脂族烃基脂肪酸烷基酯,更优选(一种或多种)脂族烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基酯,特别是(一种或多种)脂族烃基脂肪酸甲酯)。合适地,术语“脂族烃基脂肪酸酯”涵盖(一种或多种)脂族(C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>)烃基,更优选脂族(C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>)烃基,最优选脂族(C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>)烃基脂肪酸甘油酯和(一种或多种)脂族(C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>)烃基,更优选脂族(C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>)烃基,最优选脂族(C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>)烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>脂族烃基酯。合适地,为了容许所述(一种或多种)脂族烃基脂肪酸酯的硫化,所述(一种或多种)脂肪酸酯的(一个或多个)脂族烃基链的一部分是不饱和的并包括至少一个碳碳双键;

[0054] “硫化脂族烃基脂肪酸酯”是指通过将本文中所述的脂族烃基脂肪酸酯硫化获得的化合物。合适地,所述(一种或多种)硫化脂族烃基脂肪酸酯是无灰的;

[0055] “卤”或“卤素”包括氟、氯、溴和碘;

[0056] 这里所用的术语“油溶性”或“油分散性”或同类语言不一定表示所述化合物或添加剂在所述油中以所有比例可溶、可溶解、可溶混容或能以所有比例悬浮在所述油中。然而,这些术语确实意味着它们例如在足以在油的使用环境中发挥它们预期作用的程度上可溶或可稳定分散在油中。此外,如果需要,其它添加剂的额外掺入也可能允许掺入更高量的特定添加剂;

[0057] 与添加剂有关的“无灰”是指添加剂不包括金属;

[0058] 与添加剂有关的“含灰”是指添加剂包括金属;

[0059] 脍密封件相容性根据VDA 675 301使用Mercedes Benz密封测试测量;

[0060] 铜和/或铅腐蚀性能根据ASTM D6594-06使用高温腐蚀试验台试验(HTCBT)测量;

[0061] 抗氧化性能使用本文描述的改进的IIIG序列发动机试验(ASTM D7320-07)测量;

[0062] “主要量”意指超过组合物的50质量%,是就所述及的组分以及就组合物的总质量表示的,以组分的活性成分计;

[0063] “次要量”意指小于组合物的50质量%,是就所述及的添加剂以及就组合物的总质量表示的,以添加剂的活性成分计;

[0064] 就添加剂而言的“有效次要量”意指该添加剂在润滑油组合物中的使得该添加剂有效提供并提供所需技术效果的量;

[0065] “ppm”意指每百万份的质量分数,基于润滑油组合物的总质量;

[0066] 润滑油组合物或添加剂组分的“金属含量”,例如润滑油组合物的钼含量或总金属

含量(即所有个体金属含量之和)通过ASTM D5185测量;

[0067]  $M_n$ 是指数均分子量,且对于聚合体,可通过凝胶渗透色谱法测量;

[0068]  $M_w$ 是指重均分子量,且对于聚合体,可通过凝胶渗透色谱法测量;

[0069] 与本发明的添加剂组分或润滑油组合物有关的“TBN”是指通过ASTM D2896测量的总碱值(mg KOH/g);

[0070] “ $KV_{40}$ ”是指根据ASTM D445在40°C下测量的运动粘度;

[0071] “ $KV_{100}$ ”是指根据ASTM D445在100°C下测量的运动粘度;

[0072] “磷含量”通过ASTM D5185测量;

[0073] “硫含量”通过ASTM D2622测量;和

[0074] “硫酸盐灰分含量”通过ASTM D874测量。

[0075] 除非另外指明,所有报道的百分数是基于活性成分的质量%,即不考虑载体或稀释油。

[0076] 此外,应当理解,所用各种组分(基本的以及最佳的和常规的)可能在配制、储存和使用条件下反应,本发明也提供通过任何这样的反应可获得或已获得的产物。

[0077] 另外,应该理解的是,本文给出的任何上限和下限量、范围和比例可以独立地组合。相应地,本文中与本发明的具体技术特征相关联给出的任何上限和下限量、范围和比例可以独立地和本文中与本发明的一个或多个其它具体技术特征相关联给出的任何上限和下限量、范围和比例组合。另外,本发明的任何具体技术特征,和它们的所有优选变型可以独立地与任何其它具体技术特征和它们的所有优选变型组合。

[0078] 此外,应当理解,本发明每个方面的优选特征认为是本发明每一其它方面的优选特征。

## 具体实施方式

[0079] 下面将更详细地描述本发明涉及的每一个方面和所有方面(如果合适的话)的本发明的特征:

[0080] 润滑粘度的油(A)

[0081] 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,添加剂和可能的其它油掺入其中以例如制备最终润滑剂(或润滑剂组合物)。基础油可用于制造浓缩物以及用于由其制造润滑油组合物,并且可以选自天然(植物、动物或矿物)润滑油和合成润滑油及其混合物。

[0082] 所述基础油料组定义在美国石油协会(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。通常,所述基础油料在100°C下具有优选3-12,更优选4-10,最优选4.5-8mm<sup>2</sup>/s(cSt)的粘度。

[0083] 本发明中对基础油料和基础油的定义与美国石油协会(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月中的那些定义相同。所述出版物将基础油料分类如下:

[0084] a) 第I组基础油料包含小于90%的饱和物和/或大于0.03%的硫,并且粘度指数大于或等于80且小于120,使用表E-1中规定的试验方法。

[0085] b) 第II组基础油料包含大于或等于90%的饱和物和小于或等于0.03%的硫,并且粘度指数大于或等于80且小于120,使用表E-1中规定的试验方法。

[0086] c) 第III组基础油料包含大于或等于90%的饱和物和小于或等于0.03%的硫,并且粘度指数大于或等于120,使用表E-1中规定的试验方法。

[0087] d) 第IV组基础油料是聚 $\alpha$ -烯烃 (PAO)。

[0088] e) 第V组基础油料包括未包括在第I、II、III或IV组内的所有其它基础油料。

[0089] 表E-1:基础油料的分析方法

[0090]

性能	试验方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

[0091] 可以包括在润滑油组合物中的其它润滑粘度的油详述如下:

[0092] 天然油包括动植物油(例如蓖麻油和猪油),液体石油和链烷、环烷和混合链烷-环烷类型的加氢精制、溶剂处理的矿物润滑油。衍生自煤炭或页岩的润滑粘度的油也是有用的基础油。

[0093] 合成润滑油包括烃油如聚合和互聚合的烯烃(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);多酚(例如联苯、三联苯、烷基化多酚)和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。

[0094] 另一类适合的合成润滑油包括二元羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸)与各种醇(例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇)的酯。这些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(二十烷基)酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯,和通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应而形成的复合酯。

[0095] 作为合成油有用的酯还包括由C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>一元羧酸和多元醇以及多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇制成的那些。

[0096] 未精制、精制和再精制油可用于本发明组合物中。未精制油为直接由天然或合成来源得到而未经进一步提纯处理的那些。例如,直接由干馏操作得到的页岩油、直接由蒸馏得到的石油或者直接由酯化方法得到且不经进一步处理而使用的酯油为未精制油。精制油类似于未精制油,不同的是它们已在一个或多个提纯步骤中经进一步处理以改进一种或多种性能。许多这类提纯技术,例如蒸馏、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。再精制油通过以类似于用于得到精制油的那些方法应用于已经在服务中使用过的精制油而得到。这类再精制油也称为再生或再加工油,并通常另外通过用于除去废添加剂和油分解产物的技术加工。

[0097] 基础油的其它实例为气至液(gas-to-liquid) (“GTL”) 基础油, 即基础油可以为衍生自使用费托催化剂由包含H<sub>2</sub>和CO的合成气制备的费托合成烃的油。这些烃通常要求进一步加工以可用作基础油。例如, 可通过本领域已知的方法将它们加氢异构化; 加氢裂化和加氢异构化; 脱蜡; 或者加氢异构化和脱蜡。

[0098] 虽然基础油的组成取决于润滑油组合物的具体应用并且油配制者会选择基础油以按合理的成本达到所需性能特征, 但是根据本发明的润滑油组合物的基础油典型地包含不超过85质量% 第IV组基础油, 所述基础油可以包含不超过70质量% 第IV组基础油, 或甚至不超过50质量% 第IV组基础油。根据本发明的润滑油组合物的基础油可以包含0质量% 第IV组基础油。替代地, 根据本发明的润滑油组合物的基础油可以包含至少5质量%, 至少10质量% 或至少20质量% 第IV组基础油。根据本发明的润滑油组合物的基础油可以包含0-85质量%, 或5-85质量%, 或者10-85质量% 第IV组基础油。

[0099] 优选地, 润滑粘度的油或油共混物通过NOACK试验(ASTM D5800) 测量的挥发度小于或等于20%, 优选小于或等于16%, 优选小于或等于12%, 更优选小于或等于10%。

[0100] 优选地, 润滑粘度的油的粘度指数(VI) 是至少90, 更优选至少95, 甚至更优选至少110, 甚至更优选高达120, 甚至更优选至少120, 甚至更优选至少125, 最优选大约130-140。

[0101] 优选地, 润滑粘度的油含有少于0.03% 硫。

[0102] 优选地, 润滑粘度的油(不包括由于使用添加剂浓缩物而引入的任何稀释油) 包含第II组基础油料、第III组基础原料或它们的组合。最优选地, 润滑粘度的油(不包括由于使用添加剂浓缩物而引入的任何稀释油) 主要由第III组基础原料组成。

[0103] 润滑粘度的油按主要量提供, 与本文中所述的次要量的添加剂组分(B) 和(C) 和如果必要的话一种或多种例如下文中描述的共添加剂组合, 构成润滑油组合物。这种制备可以通过将添加剂直接地添加到油中来实现或通过将它们以其浓缩物形式添加来实现, 所述浓缩物是为了分散或溶解添加剂。可以通过本领域技术人员已知的任何方法在添加其它添加剂之前、同时或者之后将添加剂添加到油中。

[0104] 优选地, 润滑粘度的油按大于55质量%, 更优选大于60质量%, 甚至更优选大于65质量% 的量存在, 基于所述润滑油组合物的总质量。优选地, 润滑粘度的油按小于98质量%, 更优选小于95质量%, 甚至更优选小于90质量% 的量存在, 基于所述润滑油组合物的总质量。

[0105] 当使用浓缩物制备润滑油组合物时, 它们例如可以用基于每质量份浓缩物稀释为3-100, 例如5-40质量份的润滑粘度的油来稀释。

[0106] 优选地, 润滑油组合物是通过粘度描述符SAE 20WX、SAE 15WX、SAE 10WX、SAE 5WX 或SAE 0WX识别的多级油, 其中X表示20、30、40和50中的任一个; 不同粘度等级的特性可在SAE J300分类中找到。在本发明各方面的实施方案中, 不依赖于其它实施方案, 润滑油组合物为SAE10WX、SAE 5WX或SAE 0WX形式, 优选SAE 5WX或SAE 0WX形式, 其中X代表20、30、40和50中的任一个。优选, X是20或30。

[0107] 含硫抗氧化剂(B)

[0108] 油溶性或油分散性的含硫抗氧化剂添加剂可以是一种或多种无灰含硫抗氧化剂、(一种或多种) 含灰分的含硫抗氧化剂或它们的组合。

[0109] 优选的(一种或多种) 无灰含硫抗氧化剂包括(一种或多种) 硫化烯烃、(一种或多

种)含硫酚、(一种或多种)硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯和它们的组合。更优选的一种或多种无灰含硫抗氧化剂是(一种或多种)硫化烯烃、(一种或多种)硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯和它们的组合。甚至更优选的一种或多种无灰含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯。

[0110] 优选的(一种或多种)含灰分含硫抗氧化剂包括含硫钼化合物,特别是含硫有机钼化合物。

[0111] 高度优选的一种或多种含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯、(一种或多种)含硫有机钼化合物和它们的组合。最优选的(一种或多种)含硫抗氧化剂是一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯。

[0112] (一种或多种)硫化烯烃

[0113] 所述一种或多种硫化烯烃可以通过将相应的一种或多种含烯烃化合物硫化获得,例如US 2006/0205614 A中公开那样。可以用于硫化反应的适合的硫源包括:元素硫;一氯化硫;二氯化硫;硫化钠;多硫化钠;和它们的组合。

[0114] 适合的硫化烯烃是可商购的,尤其是无氮的那些。可以被硫化的烯烃化合物多种多样,并含有至少一个碳碳非芳族双键。适合的可以被硫化的(一种或多种)烯烃化合物包括式 $R^1R^2C=CR^3R^4$ 的(一种或多种)化合物,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地表示氢、 $C_1-C_{25}$ 烷基、 $CO_2R^5$ 、 $CO_2M$ 、 $C(R^6)_3$ 、 $YR^7$ 、 $X$ ,其中 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地表示氢、 $C_1-C_{12}$ 烷基、 $C_1-C_{12}$ 烯基, $M$ 是金属阳离子(例如钠、钾或钙), $X$ 是卤素, $Y$ 是氧或硫。

[0115] 可以被硫化的优选的(一种或多种)烯烃化合物包括(一种或多种) $C_4-C_{25}$ 烯烃和它们的羧酸酯衍生物,例如环己-1-烯羧酸丁酯和十二碳烯。

[0116] 适合的硫化烯烃可以从Arkema获得(TPS20、TPS32和TPS44)。

[0117] (一种或多种)硫化酚

[0118] 优选的一种或多种含硫酚是通过将一种或多种位阻酚硫化获得的。适合的位阻酚包括(一种或多种)2-烷基取代的酚、(一种或多种)2,6-二烷基取代的酚和它们的组合,其中所述烷基取代基中至少一个包含至少3,优选至少4个碳原子。此类(一种或多种)位阻酚包括2,6-二-叔丁基苯酚、2-叔丁基-6-甲基苯酚、2-叔丁基-5-甲基苯酚和它们的混合物。最优选的一种或多种硫化酚通过将一种或多种2,6-二烷基酚,特别是2,6-二-叔丁基苯酚硫化获得。相应地,所述一种或多种硫化酚包括4,4'-硫代双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-二硫代双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-6-甲基苯酚)、4,4'-二硫代双(2-叔丁基-6-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)和它们的混合物;特别是4,4'-硫代双(2,6-二-叔丁基苯酚)和4,4'-二硫代双(2,6-二-叔丁基苯酚)和这些的混合物。所述(一种或多种)硫化酚可以通过本领域技术人员熟知的技术制备,例如美国专利3,250,712和4,946,610中所述。

[0119] (一种或多种)硫化脂肪酸酯

[0120] 所述一种或多种硫化脂肪酸酯是一种或多种硫化脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯,其典型地可通过将相应的一种或多种脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯硫化而获得。合适地,为了容许(一种或多种)脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基脂肪酸酯的硫化,所述(一种或多种)脂肪酸酯的(一个或多个)脂族( $C_7-C_{29}$ )烃基链的一部分是不饱和的并包括至少一个碳碳双键。

[0121] 所述(一种或多种)脂肪酸酯可以衍生自任何适合的(一种或多种)脂肪酸。典型

地, (一种或多种) 脂肪酸由天然来源获得, 例如, (一种或多种) 脂肪酸可以由可从动物或植物油获得的脂肪酸甘油三酯的水解获得。然后所述(一种或多种) 脂肪酸可以酯化形成相应的(一种或多种) 脂肪酸酯, 其随后通过与硫反应而硫化。替代地或另外地, 可以将(一种或多种) 脂肪酸甘油三酯直接硫化形成相应的(一种或多种) 硫化脂肪酸甘油三酯或可以使(一种或多种) 脂肪酸甘油三酯酯交换形成不同的(一种或多种) 脂肪酸酯, 其随后通过与硫反应而硫化。相应地, 所述一种或多种硫化脂肪酸酯典型地衍生自可从动物或植物油, 特别是植物油获得的(一种或多种) 脂肪酸。

[0122] 所述脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸酯可以由其衍生的和/或可在天然酯化形式(即甘油酯) 中获得的适合的(一种或多种) 脂族烃基脂肪酸包括一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ), 更优选( $C_9$ - $C_{27}$ ), 最优选( $C_{11}$ - $C_{23}$ ) 烃基脂肪酸(即(一种或多种) 脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基一元羧酸), 其中 $C_x$ - $C_y$ 表示所述脂肪酸的脂族烃基链中的碳原子的总数, 所述脂肪酸本身由于所述羧基碳原子的存在而包括总共 $C_{x+1}$ 至 $C_{y+1}$ 个碳原子。优选地, 一种或多种脂族烃基脂肪酸中的碳原子(包括羧基碳原子在内) 的总数是偶数。合适地, 所述一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸的脂族烃基链可以是饱和或不饱和的(即包括至少一个碳碳双键); 优选地, 所述一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸的脂族烃基链是不饱和的并包括至少一个碳碳双键。优选的一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸包括以下物质中的一种或多种: 肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸(sapienic acid)、十六碳三烯酸、油酸、4,8,12,15-十八碳四烯酸(stearidonic)、反油酸、11-十八碳烯酸、亚油酸、反式亚油酸(linoelaidic acid)、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十碳烯酸、芥酸、二十二碳六烯酸、二十二碳六烯酸、二十四碳五烯酸和二十四碳四烯酸。更优选的一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸包括油酸、亚油酸和亚麻酸中的一种或多种。油酸是特别优选的。

[0123] 本文中所述的所述一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸或它们的反应性衍生物可以通过与本文中所述的一种或多种烷醇反应而被酯化, 形成相应的一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸酯。适合的一种或多种烷醇包括(一种或多种) 一羟基( $C_1$ - $C_{20}$ ) 烷醇、(一种或多种) 多羟基( $C_2$ - $C_{20}$ ) 烷醇(例如甘油、新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇和山梨糖醇; 甘油是特别优选的), 和它们的组合。优选地, 所述一种或多种烷醇是(一种或多种) 一羟基( $C_1$ - $C_{20}$ ) 烷醇, 优选(一种或多种) 一羟基( $C_1$ - $C_6$ ) 烷醇, 甚至更优选甲醇。

[0124] 相应地, 适合的(一种或多种) 脂肪酸酯包括(一种或多种) 脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ), 优选( $C_9$ - $C_{27}$ ), 更优选( $C_{11}$ - $C_{23}$ ) 烃基脂肪酸酯中的一种或多种, 它们可以由相应的本文中所述的一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸通过与本文中所述的一种或多种烷醇反应而产生, 或可以以天然酯化形式即以一种或多种脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ) 烃基脂肪酸甘油酯形式获得。

[0125] 优选的(一种或多种) 脂肪酸酯包括(一种或多种) 脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ), 优选( $C_9$ - $C_{27}$ ), 更优选( $C_{11}$ - $C_{23}$ ) 烃基脂肪酸 $C_1$ - $C_{30}$ 烷基酯中的一种或多种; 更优选的(一种或多种) 脂肪酸酯包括(一种或多种) 脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ), 优选( $C_9$ - $C_{27}$ ), 更优选( $C_{11}$ - $C_{23}$ ) 烃基脂肪酸 $C_1$ - $C_6$ 烷基酯中的一种或多种; 甚至更优选的(一种或多种) 脂肪酸酯包括(一种或多种) 脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ), 优选( $C_9$ - $C_{27}$ ), 更优选( $C_{11}$ - $C_{23}$ ) 烃基脂肪酸甲基酯中的一种或多种。

[0126] 另外地或替代地, 脂肪酸酯可以呈脂肪酸甘油酯形式。合适地, (一种或多种) 脂肪酸甘油酯包括(一种或多种) 脂族( $C_7$ - $C_{29}$ ), 优选( $C_9$ - $C_{27}$ ), 更优选( $C_{11}$ - $C_{23}$ ) 烃基脂肪酸 $C_1$ - $C_{30}$

烷基酯中的一种或多种；更优选（一种或多种）脂肪酸甘油酯。

[0127] 相应地，一种或多种脂族烃基脂肪酸酯的（一个或多个）脂族烃基链的一部分包括至少一个碳碳双键以容许其硫化并形成相应的（一种或多种）硫化脂肪酸酯。合适地，所述一种或多种脂族烃基脂肪酸酯的大于或等于大约40质量%，优选大于或等于大约50质量%，更优选大于或等于大约55质量%包括具有至少一个碳碳双键的脂族烃基链。合适地，所述一种或多种脂族烃基脂肪酸酯的小于或等于大约95质量%，优选小于或等于大约90质量%，更优选小于或等于大约85质量%包括具有至少一个碳碳双键的脂族烃基链。替代地，所述一种或多种脂族烃基脂肪酸酯的基本上全部包括（一个或多个）具有至少一个碳碳双键的脂族烃基链（即所述（一种或多种）脂肪酸酯的全部衍生自（一种或多种）不饱和脂肪酸）。

[0128] 合适地，所述（一种或多种）脂肪酸酯可以直接地由天然来源例如植物和/或动物油获得。此类（一种或多种）脂肪酸可以已经呈脂肪酸甘油酯形式。可以将脂肪酸甘油酯直接地硫化以形成相应的硫化脂肪酸甘油酯。另外地或替代地，可以使此类（一种或多种）脂肪酸甘油酯交换以形成（一种或多种）脂肪酸烃基酯（例如（一种或多种）脂肪酸甲基酯），如本文限定那样，然后进行硫化而形成相应的硫化脂肪酸酯。

[0129] 所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯可以衍生自任何适合的（一种或多种）脂肪酸酯，但是优选衍生自植物油（例如（一种或多种）甘油酯或（一种或多种）酯交换产物），例如，但不限于，棕榈油、玉米油、葡萄籽油、椰子油、棉花籽油、小麦胚芽油、大豆油、红花油、橄榄油、花生油、菜籽油和向日葵油中的一种或多种，或动物油（例如（一种或多种）甘油酯或（一种或多种）酯交换产物）例如牛油或猪油。所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯优选衍生自棕榈油、菜籽油、大豆油、牛油、猪油或它们的酯交换产物中的一种或多种。更优选，所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯衍生自植物油，特别是棕榈油、大豆油、菜籽油或它们的酯交换产物中的一种或多种。所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯合适地基本上仅包含（一种或多种）硫化脂肪酸酯，不包含其它硫化羧酸酯（一种或多种）。

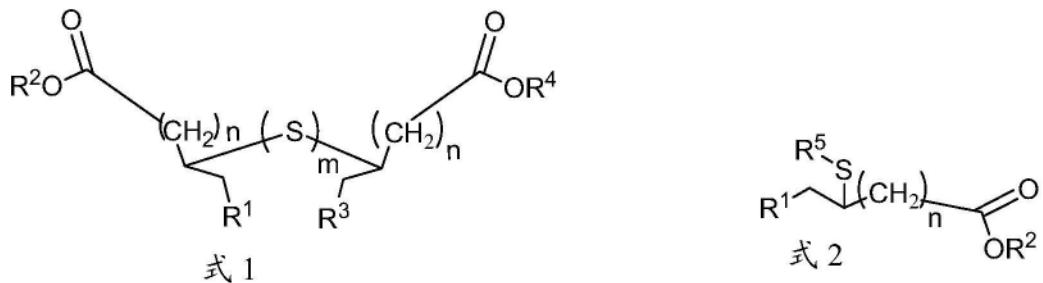
[0130] 相应地，所述一种或多种硫化脂肪酸酯包括一种或多种硫化脂族（C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>），优选（C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>），更优选（C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>）烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基酯，特别是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基酯例如甲基酯和/或一种或多种硫化脂族（C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>），优选（C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>），更优选（C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>）烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>甘油酯。特别优选的是（一种或多种）硫化脂族（C<sub>7</sub>-C<sub>29</sub>），优选（C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub>），更优选（C<sub>11</sub>-C<sub>23</sub>）烃基脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基酯，特别是（一种或多种）C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基酯，例如（一种或多种）甲基酯。

[0131] 所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯的适合的制造方法是众所周知的。举例来说，适合的方法描述在Lubricant Additives: Chemistry and Applications, Ed. Leslie R Rudnick, Chapter 9 (Sulphur Carriers-T. Rosrucker and A Fessenbecker), CPC Press 2003中。这种方法一般包括将（一种或多种）不饱和脂肪酸酯起始材料与元素硫混合并在低或中压（1-2巴）下加热到大约所述硫的熔点。反应可以在催化剂存在下或不存在下进行。可以如下后处理所得的（一种或多种）硫化脂肪酸酯：在升高的温度下使所述酯用氮气和/或氮气和氧气混合物吹扫。

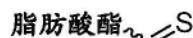
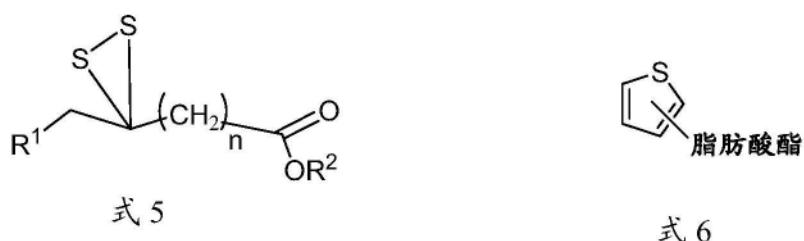
[0132] 当所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯优选衍生自天然油时，它典型地包含不同分子结构的混合物，包括一些未反应的（或未硫化的）（一种或多种）脂肪酸酯。硫化脂肪酸酯典型地包含具有硫桥联基的分子。合适地，所述（一种或多种）硫化脂肪酸酯包含通过硫桥联

基键合在一起的脂肪酸酯分子,所述硫桥联基主要包含1-8个硫原子。替代地或另外地,所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯可以包含具有一个或多个含硫基团的分子,所述含硫基团选自硫醚基、硫杂环丙烷基、硫醇、二噻丙环(dithiirane)、噻吩基或硫羰基。

[0133] 用于本发明的优选的(一种或多种)硫化脂肪酸酯被认为主要包含根据下面所示式1的结构的(一种或多种)硫化酯分子。所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯可以包含次要比例的具有下面式2-7中任一个所定义的结构的化合物。优选地,具有式2-7的结构的化合物仅以杂质的量存在。



[0134]



式7

[0135] 虽然式1的硫化脂肪酸酯可以包括 $m=1-8$ ,但是优选地,所述硫化脂肪酸酯中最高比例的分子包括其中 $m=3-5$ 的结构。

[0136] 合适地,在上面式1-7中: $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^3$ 各自独立地表示烃基,优选烷基,以使与羰基相连的总主链(包括间隔的亚甲基和硫键合的碳原子)的长度是12-24个碳原子; $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^4$ 各自独立地表示H或烃基,优选H或 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基,特别是H或甲基; $\text{R}^5$ 代表H或烃基; $n=0-18$ ,优选 $n=0-18$ 。

12,更优选n=0-10或n=0-8。有利地,所述酯的大部分包括其中n=7的分子。

[0137] 适合的硫化脂肪酸酯是可商购的并且适合的化合物的实例包括Dover Chemical的Base 10SE,均来自Rhein Chemie的Additin RC2310或Additin RC2410,和来自Arkema的Esterol 10S。

[0138] 通过所述一种或多种硫化脂肪酸酯提供给润滑油组合物的硫的量将取决于所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯的硫含量和添加到所述润滑油组合物中的(一种或多种)硫化脂肪酸酯的量。

[0139] 合适地,所述一种或多种硫化脂肪酸酯为润滑油组合物提供大于或等于大约0.01质量%,优选大于或等于大约0.02质量%,甚至更优选大于或等于0.03质量%,甚至更优选大于或等于0.04质量%硫,基于所述润滑油组合物的总质量。合适地,所述一种或多种硫化脂肪酸酯为润滑油组合物提供小于或等于大约0.30质量%,优选小于或等于0.25质量%,更优选小于或等于0.20质量%硫,基于所述润滑油组合物的总质量。合适地,所述一种或多种硫化脂肪酸酯为润滑油组合物提供0.02质量%-0.30质量%硫,优选0.02质量%-0.20质量%硫,更优选0.02-0.10质量%硫。

[0140] 合适地,所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯的硫含量大于或等于大约5质量%,更优选大于或等于大约7质量%,甚至更优选大于或等于大约9质量%,甚至更优选大于或等于大约10质量%硫,基于所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯的质量。合适地,所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯的硫含量是小于或等于大约40质量%,优选小于或等于30质量%,更优选小于或等于25质量%,优选小于或等于20质量%硫,基于所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯的质量。任何适合的方法可用来测定硫化脂肪酸酯的硫含量,例如,一种适合的方法使用可以从LECO Corporation,USA获得的CHNS-932元素分析器。

[0141] 合适地,所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯是无磷的。合适地,所述(一种或多种)硫化脂肪酸酯是无灰的。

#### [0142] 钼化合物

[0143] 可以在润滑油组合物中使用具有抗氧化性能的任何适合的(一种或多种)油溶性或油分散性的含硫钼化合物,典型地,此类(一种或多种)化合物还显示摩擦改进性能。优选地,所述(一种或多种)油溶性或油分散性钼化合物是油溶性或油分散性的含硫有机钼化合物。

[0144] 此类(一种或多种)含硫有机钼化合物的实例包括二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫代次膦酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼等和它们的混合物。尤其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。特别优选的(一种或多种)含硫有机钼化合物是(一种或多种)二硫代氨基甲酸钼,尤其是二烷基二硫代氨基甲酸钼。

[0145] 所述(一种或多种)含硫钼化合物可以是一、二、三或四核的。优选的是(一种或多种)二-核和三-核钼化合物,特别优选的是(一种或多种)三-核钼化合物。合适地,优选的(一种或多种)含硫有机钼化合物包括二-或三-核有机钼化合物,更优选(一种或多种)二-或三-核二硫代氨基甲酸钼(例如二烷基二硫代氨基甲酸盐),特别是(一种或多种)三-核二硫代氨基甲酸钼,如(一种或多种)三-核二烷基二硫代氨基甲酸钼。

[0146] 油溶性或油分散性三核钼化合物可以通过在适宜的(一种或多种)液体/(一种或

多种)溶剂中使诸如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  (其中n在0到2之间不等并包括非化学计量值)之类的钼源与诸如二硫化四烷基秋兰姆之类的适合的配体源反应制备。其它油溶性或油分散性三核钼化合物可在合适的(一种或多种)溶剂中在钼源(例如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ )、配体源(例如二硫化四烷基秋兰姆、二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐)以及硫提取剂(sulfur abstracting agent, 例如氰根离子、亚硫酸根离子或取代的膦)反应的过程中形成。或者, 三核钼-硫卤化物盐如 $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$  (其中M'是平衡离子, A是卤素, 例如Cl、Br或I)可以与配体源, 例如二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐在适宜的(一种或多种)液体/(一种或多种)溶剂中反应, 形成油溶性或油分散性三核钼化合物。合适的液体/溶剂可以是, 例如, 水性或有机的。

[0147] 合适地, 所述(一种或多种)含硫钼化合物, 如果存在, 按为润滑油组合物提供至少5, 例如至少20, 或至少40, 优选至少60ppm钼(ASTM D5185)的量存在, 基于所述润滑油组合物的总质量。如果存在, 则所述(一种或多种)含硫钼化合物为润滑油组合物提供小于或等于1200, 例如小于或等于1000, 或小于或等于750或小于或等于500, 或小于或等于200ppm钼(ASTM D5185), 基于所述润滑油组合物的总质量。

[0148] 虽然本发明并不要求存在任何含硫钼化合物, 但是一些钼对于磨损性能可能是有益的。含硫钼化合物可以按提供2-1200, 合适地5-1000, 或5-750, 优选5-500, 更优选5-200ppm钼的量存在, 基于所述润滑油组合物的总质量。

[0149] (一种或多种)烯烃(C)

[0150] 本发明润滑油组合物要求存在一种或多种含大于或等于10个碳原子(优选12个或更多碳原子)的油溶性或油分散性烯烃。此类(一种或多种)烯烃可从精细化学药品供应商例如Sigma Aldrich获得。

[0151] 优选地, 所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃是一种或多种 $\text{C}_{10}-\text{C}_{22}$ 烯烃, 更优选一种或多种 $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ 烯烃, 甚至更优选一种或多种 $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ 烯烃, 甚至更优选一种或多种 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 烯烃, 特别是一种或多种 $\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$ 烯烃。在本发明的一个优选的实施方案中, 润滑油组合物包括一种或多种 $\text{C}_{14}$ 烯烃。

[0152] 所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃可以各自独立地具有偶数或奇数个碳原子。优选地, 所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃的主要量(即大于50摩尔%)具有偶数个碳原子。相应地, 优选的一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃包括一种或多种 $\text{C}_{10}、\text{C}_{12}、\text{C}_{14}、\text{C}_{16}、\text{C}_{18}、\text{C}_{20}、\text{C}_{22}$ 烯烃, 更优选一种或多种 $\text{C}_{10}、\text{C}_{12}、\text{C}_{14}、\text{C}_{16}、\text{C}_{18}、\text{C}_{20}$ 烯烃, 甚至更优选一种或多种 $\text{C}_{10}、\text{C}_{12}、\text{C}_{14}、\text{C}_{16}、\text{C}_{18}$ 烯烃, 甚至更优选一种或多种 $\text{C}_{12}、\text{C}_{14}、\text{C}_{16}、\text{C}_{18}$ 烯烃, 最优选一种或多种 $\text{C}_{14}、\text{C}_{16}$ 和 $\text{C}_{18}$ 烯烃, 特别是一种或多种 $\text{C}_{14}$ 烯烃。

[0153] 所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃可以各自独立地具有一个或多个碳碳双键。优选地, 所述一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃的主要量(即大于50摩尔%)具有单个碳碳双键。合适地, 本文中所述的所述一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃的大于60摩尔%, 更优选大于70摩尔%, 甚至更优选大于75摩尔%, 甚至更优选大于80摩尔%, 甚至更优选大于85摩尔%, 甚至更优选大于90摩尔%具有单个碳碳双键。

[0154] 所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃可以各自独立地

具有一个或多个碳-碳端双键、一个或多个内部碳-碳双键或它们的组合。优选地，所述一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃的主要量(即大于50摩尔%)仅具有一个或多个碳-碳端双键(即没有内部碳-碳双键)，特别是仅单个碳-碳端双键。合适地，所述一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃的大于60摩尔%，更优选大于70摩尔%，甚至更优选大于75摩尔%，甚至更优选大于80摩尔%，甚至更优选大于85摩尔%，甚至更优选大于90摩尔%仅具有一个或多个碳-碳端双键，特别是仅单个碳-碳端双键。合适地，本文中所述的所述一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃包括一种或多种 $C_{10}-C_{22}$  1-烯烃(即 $\alpha$ -烯烃是优选的)。

[0155] 相应地，优选的一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃包括一种或多种 $C_{10}-C_{22}$  1-烯烃，甚至更优选一种或多种 $C_{10}-C_{20}$  1-烯烃，甚至更优选一种或多种 $C_{10}-C_{18}$  1-烯烃，甚至更优选一种或多种 $C_{12}-C_{18}$  1-烯烃，甚至更优选一种或多种 $C_{14}-C_{18}$  1-烯烃，特别是如本文中所述的具有偶数个碳原子的此类1-烯烃。

[0156] 所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃，当存在足够数目的碳原子时，可以是直链或支化的，是环状、无环或部分环状/无环的。优选地，所述一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃的主要量(即大于50摩尔%)包括一种或多种无环 $C_{10}-C_{22}$  烯烃，更优选一种或多种线性无环 $C_{10}-C_{20}$ ，甚至更优选一种或多种线性无环 $C_{10}-C_{18}$ ，甚至更优选一种或多种线性无环 $C_{12}-C_{18}$ ，甚至更优选一种或多种线性无环 $C_{14}-C_{18}$  烯烃，如本文所限定那样。合适地，本文中所述的一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃的大于50摩尔%，优选大于60摩尔%，更优选大于70摩尔%，甚至更优选大于75摩尔%，甚至更优选大于80摩尔%，甚至更优选大于85摩尔%，甚至更优选大于90摩尔%是无环的，更优选(一种或多种)无环的线性 $C_{10}-C_{22}$  烯烃(优选(一种或多种) $C_{12}-C_{18}$  烯烃)，如本文所限定那样。

[0157] 相应地，高度优选的一种或多种含10个或更多碳原子的烯烃包括一种或多种 $C_{12}-C_{18}$  烯烃，更优选一种或多种线性无环 $C_{12}-C_{18}$  烯烃，甚至更优选一种或多种线性无环 $C_{12}-C_{18}$  1-烯烃，甚至更优选一种或多种线性无环 $C_{12}-C_{14}-C_{16}-C_{18}$  1-烯烃(即十二碳-1-烯、十四碳-1-烯、十六碳-1-烯、十八碳-1-烯)，甚至更优选一种或多种线性无环 $C_{14}-C_{16}-C_{18}$  1-烯烃(即十四碳-1-烯、十六碳-1-烯、十八碳-1-烯)，尤其是一种或多种线性无环 $C_{14}$  1-烯烃，特别是十四碳-1-烯。

[0158] 本文中所述的一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃典型地按大于或等于0.01质量%，更优选大于或等于0.03质量%，甚至更优选大于或等于0.05质量%，甚至更优选大于或等于0.07质量%，甚至更优选大于或等于0.10质量%，甚至更优选大于或等于0.15质量%，甚至更优选大于或等于0.20质量%的量存在，基于所述润滑油组合物的总质量。优选地，本文中所述的所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃典型地按小于或等于5.0质量%，更优选小于或等于4.0质量%，甚至更优选小于或等于3.0质量%，甚至更优选小于或等于2.0质量%，甚至更优选小于或等于1.5质量%的量存在，基于所述润滑油组合物的总质量。相应地，所述一种或多种含10个或更多碳原子的油溶性或油分散性烯烃典型地按0.05-3.0质量%，优选0.1-2.0质量%，更优选0.2-1.5质量%的量存在，基于所述润滑油组合物的总质量。

[0159] 无灰抗氧化剂(D)

[0160] 润滑油组合物可以任选地包括有效次要量的一种或多种油溶性或油分散性无灰不含硫抗氧化剂(D)。

[0161] 合适地,所述一种或多种油溶性或油分散性无灰不含硫抗氧化剂包括油溶性或油分散性胺类抗氧化剂,例如芳族胺类抗氧化剂(例如(一种或多种)二烷基取代的二苯胺),酚类抗氧化剂,例如位阻酚类抗氧化剂(例如二烷基取代的酚类抗氧化剂),或它们的组合。尤其优选的是(一种或多种)无灰胺类抗氧化剂,特别是(一种或多种)芳族胺类抗氧化剂例如(一种或多种)二烷基取代的二苯胺。最优选的(一种或多种)抗氧化剂是二烷基取代的二苯胺,例如二-C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烷基取代的二苯胺和/或位阻酚,例如3,5-二-叔丁基-4-羟基肉桂酸异辛基酯。

[0162] 合适地,所述一种或多种无灰不含硫抗氧化剂可以按0.1-10质量%,优选0.25-7.5质量%,更优选0.5-5质量%的量存在,基于所述润滑油组合物的总质量。

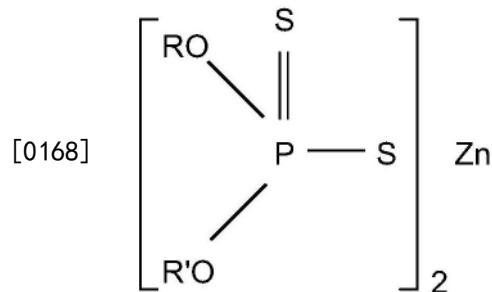
[0163] 虽然在润滑油组合物中包含一种或多种油溶性或油分散性无灰不含硫抗氧化剂(D)可以是优选的,但是它不是必要的。

[0164] 二烃基二硫代磷酸金属盐(E)

[0165] 润滑油组合物可以任选地包括有效次要量的一种或多种油溶性或油分散性二烃基二硫代磷酸金属盐(E),特别是一种或多种二烃基二硫代磷酸锌盐((一种或多种)ZDDP)。

[0166] 其中金属可以是碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、镍铜,或优选锌的(一种或多种)二烃基二硫代磷酸金属盐代表降低摩擦和过度磨损的(一种或多种)抗磨损组分。(一种或多种)二烃基二硫代磷酸金属盐可以按照已知的技术如下制备:首先通常通过一种或多种醇或酚与P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>的反应形成二烃基二硫代磷酸(DDPA),然后用金属化合物中和所形成的DDPA。

[0167] 优选的一种或多种二烃基二硫代磷酸锌((一种或多种)ZDDP)是二烃基二硫代磷酸的油溶性盐并且可以由以下式表示:



[0169] 其中R和R'可以是含有1至18个、优选2至12个碳原子的相同或不同的烃基,并包括诸如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团之类的基团。尤其优选作为R和R'基的是含2-8个碳原子的烷基。因此,这些基团可以是例如乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、正己基、异己基、正辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、苯基、丁基苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为了获得油溶性,二硫代磷酸中碳原子(也就是R和R')的总数一般将为大约5个或更高。所述一种或多种二烃基二硫代磷酸锌因此可以包括一种或多种二烷基二硫代磷酸锌。

[0170] 合适地,如果存在,本文中所述的所述一种或多种二烃基二硫代磷酸金属盐(E),特别是一种或多种二烃基二硫代磷酸锌盐((一种或多种)ZDDP)按足以以为润滑油组合物提供不超过1200质量ppm,优选不超过1000质量ppm,更优选不超过900质量ppm,最优选不超过850质量ppm磷的量添加到所述润滑油组合物中,基于所述润滑油组合物的总质量,根据

ASTM D5185测量。将ZDDP合适地按足以润滑油提供至少100质量ppm, 优选至少350质量ppm, 更优选至少500质量ppm磷的量添加到所述润滑油组合物中, 基于所述润滑油组合物的总质量, 根据ASTM D5185测量。

[0171] 虽然在润滑组合物中包含添加剂(E)是优选的, 但是它不是必要的。

[0172] 无灰分散剂(F)

[0173] 润滑油组合物可以任选地包括有效次要量的一种或多种油溶性或油分散性无灰分散剂。

[0174] 无灰分散剂是当燃烧时基本上不形成灰分的非金属有机材料, 其与含金属的, 并因此是灰分形成材料不同。它们包含具有极性头的长链烃, 该极性源自于包括例如O、P或N原子。所述烃是赋予油溶解性的亲油基, 具有例如40-500个碳原子。因此, 无灰分散剂可以包含油溶性聚合烃主链, 该主链具有能够与待分散的颗粒结合的官能团。通常, 分散剂包含通常经由桥联基与聚合物主链连接的胺、醇、酰胺或酯极性结构部分。无灰分散剂可以例如选自长链烃取代的一元羧酸和二元羧酸或它们的酸酐的油溶性盐、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; 具有直接连接于其上的多胺的长链脂族烃; 以及通过将长链取代的酚与甲醛和亚烷基多胺缩合形成的曼尼希反应产物, 例如US-A-3,442,808中所述。

[0175] 油溶性聚合烃主链典型地是烯烃聚合物或聚烯, 特别是包含主要摩尔量(即大于50摩尔%)C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>烯烃(例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、辛烷-1、苯乙烯), 典型地C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>烯烃的聚合物。所述油溶性聚合烃主链可以是均聚聚合物或两种不同α-烯烃的共聚物。

[0176] 一类优选的烯烃聚合物包括聚丁烯, 特别是聚异丁烯(PIB)或聚正丁烯, 例如可以通过C<sub>4</sub>精制厂料流的聚合制备的那些。其它类别的烯烃聚合物包括乙烯α-烯烃(EAO)共聚物和α-烯烃均聚物和共聚物。

[0177] 无灰分散剂包括例如, 长链烃取代的羧酸的衍生物, 实例是高分子量烃基取代的琥珀酸的衍生物。一组值得注意的分散剂是烃取代的琥珀酰亚胺, 该琥珀酰亚胺例如通过使(一种或多种)高分子量烃基取代的琥珀酸(或其衍生物)与含氮化合物, 有利地多亚烷基多胺如多亚乙基多胺反应制得。尤其优选的是多亚烷基多胺与聚烯烃琥珀酸酐, 特别是聚异丁烯基琥珀酸酐的反应产物, 例如US-A-3,202,678; -3,154,560; -3,172,892; -3,024,195, -3,024,237; -3,219,666和-3,216,936和BE-A-66,875中描述的那些。

[0178] 优选的分散剂是聚烯烃取代的琥珀酰亚胺, 其中所述聚烯烃基团具有900-5,000的数均分子量。所述数均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)测量的。聚烯烃基团可以包含主要摩尔量(即大于50摩尔%)的C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>烯烃, 例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、辛烷-1和苯乙烯。优选地, 烯烃是C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>烯烃; 更优选, 它是丁烯或异丁烯, 例如可以通过C<sub>4</sub>精制厂料流的聚合制备。最优选地, 所述聚烯烃基团的数均分子量在950-2,800的范围内。

[0179] 高度优选的一种或多种无灰分散剂包括一种或多种聚烯烃琥珀酰亚胺, 特别是一种或多种聚异丁烯琥珀酰亚胺(PIBSA-PAM)。合适地, 聚烯烃基(即聚异丁烯琥珀酰亚胺的聚异丁烯基)的数均分子量在950-2,800的范围内。此类(一种或多种)分散剂典型地通过使相应的多亚烷基琥珀酸酐(例如PIBSA)与多胺(PAM)反应形成。如果存在一种或多种无灰分散剂, 则优选一种或多种多亚烷基琥珀酰亚胺, 特别是一种或多种聚异丁烯琥珀酰亚胺代表润滑油组合物中仅有的无灰含分散剂。

[0180] 合适地,如果存在,所述一种或多种无灰分散剂按0.1-20,优选1-15,更优选2-10质量%的量存在,基于所述润滑油组合物的总质量。合适地,如果存在,所述一种或多种含氮无灰分散剂为所述(一种或多种)润滑油组合物提供至多0.20,优选至多0.15,更优选至多0.10质量%氮,基于组合物的总质量,根据ASTM方法D5291测量。合适地,如果存在,所述一种或多种含氮无灰分散剂为所述(一种或多种)润滑油组合物提供大于或等于0.01,优选大于或等于0.02,更优选大于或等于0.03质量%氮,基于组合物的总质量,根据ASTM方法D5291测量。

[0181] 上述无灰分散剂可以按本领域中已知的方法用硼后处理,形成相应的硼酸化分散剂,例如US-A-3,087,936、US-A-3,254,025和US-A-5,430,105中所描述。硼酸化可以例如如下进行:用选自氧化硼、卤化硼、含硼的酸和含硼的酸的酯的硼化合物处理含酰基氮的分散剂,所述硼化合物的用量足以每摩尔无灰分散剂提供大约0.1至大约20原子比例的硼。

[0182] 如果硼酸化分散剂存在于润滑油组合物中,则所述硼酸化分散剂提供给润滑油组合物的硼的量合适地是至少10,例如至少30,例如,至少50或甚至至少65ppm的硼,基于所述润滑油组合物的总质量。如果存在,所述硼酸化分散剂合适地为润滑油组合物提供不超过1000,优选不超过750,更优选不超过500ppm硼,基于所述润滑油组合物的总质量。

[0183] 虽然在润滑组合物中包含添加剂(E)是优选的,但是它不是必要的。

[0184] 发动机

[0185] 本发明的润滑油组合物可通过将添加所述组合物加入其中来润滑机械发动机部件,尤其是内燃发动机,例如火花点火或压缩点火内燃发动机中的那些,尤其是火花点火或压缩点火两或四冲程往复式发动机。这些发动机可以是设计用来分别由汽油或石油柴油供能的常规汽油或柴油发动机;或者,所述发动机可以经特别改进以通过醇基燃料或生物柴油燃料供能。

[0186] 共添加剂

[0187] 除了添加剂(B)和(C)和任选的添加剂(D),如果存在的话(E)和(F)之外,可以包括在润滑油组合物中的其它共添加剂还包括选自含金属清净剂、腐蚀抑制剂、倾点下降剂、抗磨剂、摩擦改进剂、消泡剂、粘度改进剂和破乳剂中的一种或多种油溶性或油分散性共添加剂。合适地,此类(一种或多种)共添加剂(即所有这些共添加剂的总量)按0.1-30质量%(基于活性成分的量)存在,基于所述润滑油组合物的总质量。

[0188] 还可以存在的共添加剂连同代表性的有效量列在下面,所述共添加剂不同于添加剂组分(B)和(C),但是包括任选的添加剂(D)、如果存在的话(E)和(F)。所有列出的值均作为在完全配制润滑剂中的质量百分比活性成分给出。

添加剂	质量%	质量%
	(宽)	(优选)
无灰分散剂	<b>0.1 – 20</b>	<b>1 – 8</b>
金属清净剂	<b>0.1 – 15</b>	<b>0.2 – 9</b>
摩擦改进剂	<b>0 – 5</b>	<b>0 – 1.5</b>
腐蚀抑制剂	<b>0 – 5</b>	<b>0 – 1.5</b>
[0189] 二烃基二硫代磷酸金属盐	<b>0 – 10</b>	<b>0 – 4</b>
抗氧化剂	<b>0 – 5</b>	<b>0.01 – 3</b>
倾点下降剂	<b>0.01 – 5</b>	<b>0.01 – 1.5</b>
消泡剂	<b>0 – 5</b>	<b>0.001 – 0.15</b>
补充抗磨剂	<b>0 – 5</b>	<b>0 – 2</b>
粘度改进剂 (1)	<b>0 – 10</b>	<b>0.01 – 4</b>
无机或合成基础油	余量	余量

[0190] (1) 粘度改进剂仅用于多级油。

[0191] 最终润滑油组合物,通常通过将所述添加剂或每种添加剂共混到基础油中制得,可以含有5-25,优选5-18,通常7-15质量%的所述共添加剂,其余部分是润滑粘度的油。

[0192] 上述共添加剂进一步详细论述如下;如本领域中已知的那样,一些添加剂可以提供多重影响,例如,单一添加剂可以充当分散剂和充当氧化抑制剂。

[0193] 抗磨剂减少摩擦和过度磨损并通常基于含硫或磷或两者的化合物,例如能够在涉及的表面上沉积多硫化物膜的化合物。值得注意的是如本文中所述的二烃基二硫代磷酸金属盐(E),其中所述金属可以是碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜,或优选锌。

[0194] 无灰抗磨剂的实例包括1,2,3-三唑类、苯并三唑类、硫化脂肪酸酯类和二硫代氨基甲酸酯衍生物。

[0195] 可以存在的金属清净剂包括金属,尤其是碱金属或碱土金属,例如钠、钾、锂、钙和镁的油溶性的中性和过碱性水杨酸盐、磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐和环烷酸盐及其它油溶性羧酸盐。最常用的金属是钙和镁(它们可以同时提供在用于润滑剂的清净剂中),以及钙和/或镁与钠的混合物。可使用清净剂的组合,不论是过碱性还是中性或二者。

[0196] 可以存在于本发明润滑油组合物中的无灰摩擦改进剂是通常已知的并包括通过使羧酸和酸酐与烷醇反应形成的酯和胺类摩擦改进剂。其它有用的摩擦改进剂通常包括与亲油烃链以共价键合的极性端基(例如羧基或羟基)。羧酸和酸酐与烷醇的酯描述在美国专利No. 4,702,850中。其它常规有机摩擦改进剂的实例由M. Belzer在"Journal of Tribology" (1992),第114卷,pp. 675-682和M. Belzer和S. Jahanmir在"Lubrication Science" (1988),第1卷,pp. 3-26中进行了描述。

[0197] 优选的有机无灰无氮摩擦改进剂是酯或酯类的;尤其优选的有机无灰无氮摩擦改进剂是单油酸甘油酯(GMO)。

[0198] 也可以使用无灰的胺类或胺基摩擦改进剂,包括油溶性的烷氧基化单和二-胺,其改善边界层润滑。

[0199] 通常,额外的有机无灰摩擦改进剂在根据本发明的润滑剂中的总量不超过5质量%,基于所述润滑油组合物的总质量,优选不超过2质量%,更优选不超过0.5质量%。

[0200] 粘度改进剂(VM)用来赋予润滑油高和低温可操作性。所使用的VM可以具有那种唯一功能,或可以是多功能的。还用作分散剂的多功能粘度改进剂也是已知的。适合的粘度改进剂是聚异丁烯,乙烯和丙烯和更高级 $\alpha$ -烯烃的共聚物,聚甲基丙烯酸酯,聚烷基甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯共聚物,不饱和二元羧酸和乙烯基化合物的共聚物,苯乙烯和丙烯酸系酯的共聚物,以及苯乙烯/异戊二烯的部分氢化的共聚物、苯乙烯/丁二烯的部分氢化的共聚物和异戊二烯/丁二烯的部分氢化的共聚物,以及丁二烯和异戊二烯以及异戊二烯/二乙烯基苯的部分氢化的均聚物。

[0201] 可以使用防锈剂,其选自非离子聚氧化烯多元醇和其酯、聚氧化烯酚和阴离子烷基磺酸。

[0202] 可以使用带有铜和铅的腐蚀抑制剂,但是本发明的制剂通常不要求它们。通常,此类化合物是含5-50个碳原子的噻二唑多硫化物,它们的衍生物和它们的聚合物。1,3,4噻二唑的衍生物如美国专利Nos. 2,719,125; 2,719,126和3,087,932中描述的那些是典型的。其它类似的材料描述在美国专利Nos. 3,821,236; 3,904,537; 4,097,387; 4,107,059; 4,136,043; 4,188,299和4,193,882中。其它添加剂是噻二唑的硫代和多硫代亚磺酰胺如英国专利说明书No. 1,560,830中描述的那些。苯并三唑衍生物也属于这类添加剂。当将这些化合物包括在润滑组合物中时,它们优选以不超过0.2wt%活性成分的量存在。

[0203] 可以使用少量破乳组分。优选的破乳组分描述在EP 330522中。它是通过使氧化烯与如下所述加合物反应而获得的:该加合物通过双环氧化物与多元醇反应获得。所述破乳剂应该以不超过0.1质量%活性成分的水平使用。0.001-0.05质量%活性成分的处理率是适宜的。

[0204] 倾点下降剂,也称作润滑油流动改进剂,降低了流体可以流动或可以被倾倒时的最低温度。此类添加剂是众所周知的。典型的提高流体低温流动性的添加剂是富马酸C<sub>8</sub>至C<sub>18</sub>二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物、聚烷基甲基丙烯酸酯等。

[0205] 泡沫控制可以由许多化合物提供,包括聚硅氧烷类消泡剂,例如,硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0206] 各种单独的添加剂可以用任何方便的方式引入到基础油料中。因此,可以如下将每一种组分直接地添加到基础油料或基础油共混物中:以所需的浓度水平将它分散或溶解在基础油料或基础油共混物中。此种共混可以在环境温度或高温下进行。

[0207] 优选地,将除了粘度改进剂和倾点下降剂之外的所有添加剂共混到在此描述为添加剂包的浓缩物或添加剂包中,随后将其共混到基础油料中以制备成品润滑剂。所述浓缩物通常经配制以适当的量包含所述(一种或多种)添加剂,该适当的量使得当所述浓缩物与预定量的基础润滑剂合并时提供最终制剂中的所需浓度。

[0208] 优选地,根据美国专利4,938,880中描述的方法制备所述浓缩物。该专利描述了制备无灰分散剂和金属清净剂的预混物,其在至少大约100°C的温度下预共混。之后,将该预混物冷却到至少85°C并加入另外的组分。

[0209] 最终的润滑油制剂可以包含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，剩余部分是基础油料。

[0210] 实施例

[0211] 现通过以下实施例描述本发明，这些实施例没有限制本发明权利要求的意图。

[0212] 脂弹性体密封件相容性试验 (VDA 675 301)

[0213] 根据VDA 675 301，使用Mercedes Benz Seals Test测量与脂弹性体密封件的相容性。针对GF-5要求来测量性能：-35%最大值的断裂伸长率 (EAB) 极限；和-20%最大值的拉伸强度 (TS) 变化极限。EAB和/或TS的更高值指示改进的脂弹性体密封件性能。

[0214] 高温腐蚀试验台试验 (ASTM D6594-06)

[0215] 根据ASTM D6594-06使用高温腐蚀试验台试验 (HTCBT) 测量腐蚀控制。该试验方法模拟凸轮随动件和轴承中存在的非铁金属如铜和铅在润滑剂中的腐蚀；所研究的腐蚀过程由润滑剂化学性引起而不是由润滑剂降解或污染引起。

[0216] 然后根据ASTM D5185测定试验之后的润滑油组合物和润滑油组合物的参考样品(即润滑油组合物在试验之前的新鲜样品)中的铜和铅的浓度。测试的润滑油组合物中与参考样品润滑油组合物中的每种金属污染物的浓度差异提供了试验前后各种金属浓度的变化值。满足API CJ-4要求的工业标准极限对于铜是20ppm最大值和对于铅是120ppm最大值。

[0217] IIIG序列发动机试验 (ASTM D7320-07)

[0218] 根据方法ASTM D7320-07使用IIIG序列发动机试验测量润滑油组合物的粘度增加。所述试验改变为使发动机运转如下所述的时间：(一种或多种)润滑油组合物的粘度 (KV40) 增加50%所经历的时间，通过ASTM D445测量。KV40增加50%所经历的时间更长指示润滑油组合物的改进氧化稳定性。

[0219] 实施例1-10-硫化脂肪酸酯

[0220] 对如表1中详述的实施例1-10的润滑油组合物，以及参考润滑剂1 (Ref 1) 和对比润滑剂A、B和C各自进行脂弹性体密封件相容性试验 (VDA 675 301)，以及当指明时，进行高温腐蚀试验台试验 (ASTM D6594-06)。除了表1详述的添加剂组分之外，实施例1-10的润滑油组合物，对比润滑剂A、B和C和参考润滑剂1中的每一种包括相同量的以下相同组分：分散剂；ZDDP；过碱性磺酸盐清净剂；有机钼三聚物 (提供50ppm钼)；芳族胺抗氧化剂；和粘度改进剂。

[0221] 在实施例中，如上文中所述，那样硫化菜籽油甲酯 (SRME) 通过硫化菜籽油甲酯获得 (大约17%硫含量)，癸-1-烯 ( $C_{10}\alpha$ -烯烃)、十二碳-1-烯 ( $C_{12}\alpha$ -烯烃)、四丙烯 ( $C_{12}$ 支化烯烃)、十四碳-1-烯 ( $C_{14}\alpha$ -烯烃)、十六碳-1-烯 ( $C_{16}\alpha$ -烯烃)、十八碳-1-烯 ( $C_{18}\alpha$ -烯烃) 可从 Sigma Aldrich 获得。聚异丁烯 (PIB) 具有大约950的Mn并可以从Infineum UK Ltd. 获得。每种润滑油组合物中的每种添加剂的量以基于活性成分的质量%表示，基于所述润滑油组合物的总质量。

[0222] 实施例2、4和6各自包括相同量的相应烯烃，基于摩尔质量活性成分 (即这些实施例中的每一个中的每种相应烯烃的摩尔量相同)，并且这些实施例是直接可比的。类似地，实施例7-10和对比实施例C各自包括相同量的相应烯烃，基于摩尔质量活性成分 (即，这些实施例中的每一个中的每种相应烯烃的摩尔量是相同的)，并且这些实施例是直接可比的。

在对比实施例A和实施例1-6中,SRME为润滑油组合物提供400ppm硫;而在对比实施例B和C和实施例7-10中,SRME为润滑油组合物提供800ppm硫。

[0223] 从表1中的密封件试验和HTCBT结果可以看出,向参考润滑剂1中添加含硫抗氧化剂(SRME)使腈密封件相容性变差,同时增加了铜和铅腐蚀(比较参考润滑剂1与对比润滑剂A和B)。

[0224] 密封件试验数据证实:向包括含硫抗氧化剂(SRME)的润滑剂中添加烯烃,尤其是含大于或等于10个碳原子的烯烃典型地改进了腈密封件相容性,如拉伸强度(TS)的变化和断裂伸长率(EAB)结果所证明(将实施例1、2、5和6与对比润滑剂A比较,将实施例7-10与对比润滑剂B比较)。虽然所述C<sub>10</sub> 1-烯烃改进了腈密封件相容性(将实施例5和6与对比润滑剂A比较),但是明显的是,在相等摩尔处理率下,C<sub>14</sub> 1-烯烃提供更好的结果(将实施例2的TS和EAB结果与实施例6的结果比较)。另外,在相应烯烃的摩尔当量处理率下,C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 1-烯烃显著地改进了腈密封件相容性并基本上以相当的效果影响腈密封件相容性(将实施例7-10与对比实施例B的TS和EAB结果比较);此类(一种或多种)改进显著地大于使用聚异丁烯(PIB-参见对比实施例C)。

[0225] HTCBT数据证实:向包括含硫抗氧化剂(SRME)的润滑剂中添加含10个或更多碳原子的烯烃,尤其是含至少14个碳原子的烯烃,典型地改进了铜腐蚀性能(将实施例1和2与对比润滑剂A比较)。此外,向包括含硫抗氧化剂(SRME)的润滑剂中添加烯烃,尤其是含至少10个碳原子的烯烃,典型地改进了铅腐蚀性能(将实施例1-6与对比润滑剂A比较)。

	参考 1	A	1	2	3	4	5	6	B	7	8	9	10	C
SRME*	-	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
癸-1-烯( $C_{10}\alpha$ -烯烃)	-	-	-	-	-	-	0.25	0.5	-	-	-	-	-	-
十二碳-1-烯( $C_{12}\alpha$ -烯烃)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	-
十四碳-1-烯( $C_{14}\alpha$ -烯烃)	-	-	-	0.3	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
十六碳-1-烯( $C_{16}\alpha$ -烯烃)	-	-	0.55	0.7	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
十八碳-1-烯( $C_{18}\alpha$ -烯烃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-
PIB(聚异丁烯)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.64	-	-
<b>密封件试验</b>														
TS (%)**	-31	-47	-21	-20	-40	-28	-35	-26	-43	-16	-15	-15	-16	-34
EAB (%)***	-54	-62	-47	-46	-59	-53	-56	-50	-63	-42	-40	-41	-41	-56
<b>HTCBT</b>														
铜 ppm	6	10	8	7	22	36	13	59	-	-	-	-	-	-
铅 ppm	8	10	14	8	4	3	4	5	-	-	-	-	-	-

表 1- \*SRME 是硫化菜籽油甲酯, \*\*TS 代表拉伸应力变化, \*\*\*EAB 代表断裂伸长率

[0226]

[0227] 实施例11-13-硫化脂肪酸酯

[0228] 对如表2中详述的实施例17-19的润滑油组合物, 以及参考润滑油2(参考2) 和对比

润滑剂D各自进行腈弹性体密封件相容性试验(VDA 675301)和高温腐蚀试验台试验( ASTM D6594-06)。除了表2详述的添加剂组分之外,实施例11-13的润滑油组合物,对比润滑剂D和参考润滑剂2中的每一种包括相同量的以下相同组分:分散剂;ZDDP;过碱性磺酸盐/酚盐清净剂;有机钼三聚物(50ppm钼);芳族胺抗氧化剂;和粘度改进剂。

[0229] 在实施例中,含硫抗氧化剂是硫化脂肪酸酯(可以从Dover Chemicals获得的Base 10SE),烯烃是可以从Sigma Aldrich获得的十四碳-1-烯( $C_{14}\alpha$ -烯烃)。每种润滑油组合物中的每种添加剂的量按照基于活性成分的质量%表示,基于所述润滑油组合物的总质量。在对比实施例D和实施例11-13中,硫化脂肪酸酯(Base 10SE)为每种润滑油组合物提供800ppm硫。

[0230] 表2

[0231]

	参考2	D	11	12	13
Base 10SE	-	0.8	0.8	0.8	0.8
十四碳-1-烯	-	-	0.25	0.5	1.0
密封件试验					
TS(%) <sup>*</sup>	-6.7	-19	-11	-4	-2
EAB(%) <sup>**</sup>	-19	-31	-24	-20	-8
HTCBT					
铜ppm	8	14	9	10	7
铅ppm	4	7	5	6	8

[0232] <sup>\*</sup>TS代表拉伸应力变化, <sup>\*\*</sup>EAB代表断裂伸长率

[0233] 从表2中的结果可以看出,向参考润滑剂2中添加含硫抗氧化剂(Base 10SE)使腈密封件相容性变差并同时增加了铜和铅腐蚀(将参考润滑剂2与对比润滑剂D比较)。

[0234] 密封件试验数据证实:向包括含硫抗氧化剂(Base 10SE)的润滑剂中添加 $C_{14}\alpha$ -烯烃(十四碳-1-烯)改进了腈密封件相容性,如拉伸强度(TS)的变化和断裂伸长率(EAB)结果所证明(将实施例11-13与对比润滑剂D比较)。另外,腈密封件相容性方面的改进通过提高烯烃在润滑剂中的量而进一步改进(比较实施例11-13)。

[0235] HTCBT数据证实:向包括含硫抗氧化剂(Baase 10SE)的润滑剂中添加烯烃,尤其是含至少14个碳原子的烯烃,典型地改进了铜腐蚀性能和/或铅腐蚀性能(将实施例11-13与对比润滑剂D比较)。

[0236] 实施例14-18-钼抗氧化剂

[0237] 对表3中详述的参考润滑剂3(参考3)、对比润滑剂E和润滑剂14-18进行腈弹性体密封件相容性试验(VDA 675301)。除了表3中详述的添加剂组分之外,实施例14-18的润滑油组合物、对比润滑剂E和参考润滑剂3中的每一种包括相同量的以下相同组分:分散剂;ZDDP;过碱性磺酸盐/酚盐清净剂;芳族胺抗氧化剂和粘度改进剂。

[0238] 将可以从Infineum UK Ltd获得的三-核二硫代氨基甲酸钼(MoT)按为润滑剂提供200ppm钼和360ppm硫的量用于对比润滑剂E和润滑剂14-18中;所述钼三聚物为参考润滑剂3提供90ppm钼。十四碳-1-烯用作所述烯烃。

[0239] 表3

[0240]

	参考3	E	14	15	16	17	18

MoT	0.09	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
十四碳烯	-	-	0.1	0.3	0.5	0.7	1
密封件试验							
TS (%) <sup>*</sup>	-7	-34	-15	-8	-6	-4	-8
EAB (%) <sup>**</sup>	-19	-49	-28	-20	-20	-19	-19

[0241] <sup>\*</sup>TS代表拉伸应力变化, <sup>\*\*</sup>EAB代表断裂伸长率

[0242] 从表3中的密封件试验数据可以看出,向参考润滑剂3中添加含硫钼化合物显著地提高了与腈弹性体密封件的不相容性(将对比润滑剂E与参考润滑剂3比较)。含此类含硫钼化合物的润滑剂与腈弹性体密封件的不相容性由于在所述润滑油组合物中包括十四碳-1-烯而减轻(将润滑剂14-18与对比润滑剂E比较)。

[0243] 实施例19-IIIG序列发动机试验

[0244] 对表4详述的参考润滑剂4(参考4)、对比润滑剂F和润滑剂19进行IIIG序列发动机试验并测量KV40粘度增加50%所经历的时间(ASTMD445)。除了表4中详述的添加剂组分之外,参考润滑剂4、对比润滑剂F和润滑剂19中的每一种包括相同量的以下相同组分:分散剂;ZDDP;过碱性磺酸盐清净剂;芳族胺抗氧化剂和粘度改进剂。

[0245] SRME(硫化菜籽油甲酯(17%硫含量))用作含硫抗氧化剂并按为所述润滑剂提供800ppm硫的量使用,十四碳-1-烯用作所述烯烃。

[0246] 表4

	参考 4	F	19
<b>SRME</b>	-	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>
<b>十四碳-1-烯</b>	-	-	<b>0.7</b>
<b>IIIG 序列</b>			
<b>KV40 增加+50%的时间 (小时)</b>	<b>53</b>	<b>76</b>	<b>82</b>

[0247] [0248] 表4中的数据证实:向参考润滑剂4中添加含硫抗氧化剂增加了润滑剂的粘度(KV40)增加50%所经历的时间,从而表明含硫抗氧化剂的存在改进了润滑剂的氧化稳定性(将润滑剂F与参考润滑剂4比较)。如达到50%KV40增加经历更长时间所证明,通过添加含硫抗氧化剂和十四碳-1-烯的组合进一步改进了润滑剂的氧化稳定性(将润滑剂19与润滑剂F以及参考润滑剂4比较)。