

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10M 143/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910003255.2

[43] 公开日 2009 年 7 月 29 日

[11] 公开号 CN 101492631A

[22] 申请日 2009.1.21

[21] 申请号 200910003255.2

[30] 优先权

[32] 2008.1.22 [33] US [31] 12/017,385

[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 N·Z·迪格斯 T·J·穆拉内
R·R·萨尔盖罗

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

润滑油组合物

[57] 摘要

本发明涉及润滑油组合物，提供了一种用于重型柴油机(HDD)发动机的 SAE 0W 和 SAE 5W 多级曲轴箱润滑油组合物，其满足 API CJ-4、API CI-4 和/或 ACEA E7 规范中至少一种的性能要求，并且具有不大于 1.0 质量%的硫酸化灰分含量、不大于 0.4 质量%的硫含量和不大于 0.12 质量%的磷含量；该润滑油组合物由主要量的润滑粘性的油、至少 0.3 质量%的非氢化烯烃聚合物和大于约 40ppm 的硼配制，所述润滑粘性的油包括基于润滑粘性的油总质量的少于约 30 质量%的 IV 类基础油和/或 V 类基础油。

1. SAE 0W 或 5W 多级润滑油组合物, 其具有不大于 0.1 质量% 的硫酸化灰分含量、不大于 0.4 质量% 的硫含量和不大于 0.12 质量% 的磷含量, 并且满足 API CJ-4、API CI-4 和 ACEA E7 中至少一种的磨损性能要求; 所述润滑油组合物包含:

(a) 主要量的润滑粘性的油, 其中所述润滑粘性的油包含不大于约 30 质量% 的一种或多种 IV 类基础油和/或 V 类基础油;

(b) 至少约 0.3 质量% 的非氢化的烯烃聚合物; 以及

(c) 至少 40 ppm 的硼。

2. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中所述润滑粘性的油包含不大于约 10 质量% 的一种或多种 IV 类基础油和/或 V 类基础油。

3. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中所述润滑粘性的油基本由 III 类基础油组成。

4. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其硫酸化灰分含量为约 0.7 至约 1.0 质量%。

5. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其磷含量为约 0.08 至约 0.12 质量%。

6. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其包含约 0.3 至约 5 质量% 的所述非氢化的烯烃聚合物。

7. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其包含约 0.5 至约 5.0 质量% 的所述非氢化的烯烃聚合物。

8. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中所述非氢化的烯烃聚合物选自聚丁烯、聚异丁烯及其混合物。

9. 根据权利要求 8 的润滑油组合物, 其中所述非氢化烯烃聚合物的数均分子量为约 450 至约 2300。

10. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其包含约 40 至约 600 ppm 硼。

11. 根据权利要求 10 的润滑油组合物, 其包含约 50 至约 100 ppm 硼。

12. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 还包含一种或多种包括镁清净剂的金属清净剂, 所述镁清净剂为所述组合物提供至少 0.09 质量%的镁。

13. 根据权利要求 12 的润滑油组合物, 其中所述镁清净剂为所述组合物提供至少 0.115 质量%的镁。

14. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其 TBN 为约 7 至约 15。

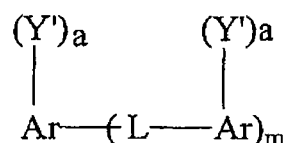
15. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 还包含钼化合物, 所述钼化合物的量为所述组合物提供约 10 至约 350 ppm 的钼。

16. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 还包含至少 0.5 质量%的选自由无硫的酚类抗氧化剂、胺类或氨衍生物类抗氧化剂及其混合物组成的组的无灰抗氧化剂。

17. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 还包含至少一种含氮清净剂, 所述含氮清净剂的量为所述润滑油组合物提供至少 0.08 质量%的氮。

18. 根据权利要求 17 的润滑油组合物, 其中所述含氮清净剂包含至少一种衍生自高反应性聚异丁烯的分散剂。

19. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 还包含次要量的至少一种下式的烟炱分散化合物:



其中各 Ar 独立地表示芳族残基, 其具有 0 至 3 个选自烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟基烷基、酰氧基、酰氧基烷基、芳氧基、芳氧基烷基、卤素及其组合的取代基; 各 L 独立地为含碳碳单键或连接基团的连接残基; 各 Y' 独立地为式 $Z(\text{O}(\text{CR}_2)_n)_y\text{X}$ - 的残基, 其中 X 选自 $(\text{CR}'_2)_z$ 、O 和 S; R 和 R' 各自独立地选自 H、 C_1 至 C_6 烷基和芳基; z 是 1 至 10; 当 X 是 $(\text{CR}'_2)_z$ 时 n 为 0 至 10, 当 X 是 O 或 S 时 n 为 2 至 10; y 是 1 至 30; Z 是 H、酰基、烷基或芳基; 各 a 独立地为 0 至 3, 至少一个 Ar 残基带有至少一个其中 Z 不是 H 的基团 Y; m 是 1 至 100。

20. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 还包含次要量的直链嵌段共聚物, 该共聚物包含一个主要衍生自乙烯基芳烃单体的嵌段和一个主要衍生自二烯单体的嵌段。

21. SAE 0W 或 5W 多级润滑油组合物, 其具有不大于 0.1 质量%的硫酸化灰分含量、不大于 0.4 质量%的硫含量、约 0.08 至 0.12 质量%的磷含量以及约 7 至约 15 的 TBN, 并且满足 API CJ-4、API CI-4 和 ACEA E7 中至少一种的磨损性能要求; 所述润滑油组合物包含:

(a) 主要量的润滑粘性的油, 其中所述润滑粘性的油包含不大于约 10 质量%的一种或多种 IV 类基础油和/或 V 类基础油;

(b) 0.3 至约 5.0 质量%的非氢化烯烃聚合物, 其数均分子量为约 450 至约 2300, 选自由聚丁烯、聚异丁烯及其混合物组成的组;

(c) 高碱性镁清净剂, 其量为所述润滑油组合物提供至少 0.09 质量%的镁;

(d) 至少 0.5 质量%的选自由无硫的酚类抗氧化剂、胺类或氮衍生物类抗氧化剂及其混合物组成的组的无灰抗氧化剂;

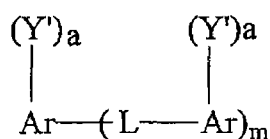
(e) 至少一种含氮清净剂, 其量为所述润滑油组合物提供至少 0.08 质量%的氮; 以及

(f) 钼化合物, 其量为所述润滑油组合物提供约 10 至约 350 ppm 的钼;

其中所述润滑油组合物具有约 50 至约 100 ppm 的硼含量。

22. 根据权利要求 21 的润滑油组合物, 其中所述润滑粘性的油基本由 III 类基础油组成。

23. 根据权利要求 21 的润滑油组合物, 还包含次要量的至少一种下式的烟炱分散化合物:



其中各 Ar 独立地表示芳族残基, 其具有 0 至 3 个选自烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟基烷基、酰氧基、酰氧基烷基、芳氧基、芳氧基烷基、卤素及其组合的取代基; 各 L 独立地为含碳碳单键或连接基团的连接残基; 各 Y' 独立地为式 $Z(O(CR_2)_n)_yX$ - 的残基, 其中 X 选自 $(CR'_2)_z$ 、O 和 S; R 和 R' 各自独立地选自 H、C₁ 至 C₆ 烷基和芳基; z 是 1 至 10; 当 X 是 $(CR'_2)_z$ 时 n 为 0 至 10, 当 X 是 O 或 S 时 n 为 2 至 10; y 是 1 至 30; Z 是 H、酰基、烷基或芳基; 各 a 独立地为 0 至 3, 至少一个 Ar 残基带有至少一个其中 Z 不是 H 的基团 Y; m 是 1 至 100。

24. 根据权利要求 21 的润滑油组合物, 还包含次要量的直链嵌段共聚物, 该共聚物包含一个主要衍生自乙烯基芳烃单体的嵌段和一个主要衍生自二烯单体的嵌段。

25. 用根据权利要求 1 的润滑油组合物润滑的重型柴油机 (HDD) 发动机。

26. 用根据权利要求 21 的润滑油组合物润滑的重型柴油机 (HDD) 发动机。

27. 用于改进重型柴油机 (HDD) 发动机的磨损性能的方法, 所述方法包括用根据权利要求 1 的润滑油组合物润滑发动机、并使经润滑的发动机运行的步骤。

28. 用于改进重型柴油机 (HDD) 发动机的磨损性能的方法, 所述方法包括用根据权利要求 21 的润滑油组合物润滑发动机、并使经润滑的发动机运行的步骤。

润滑油组合物

技术领域

本发明涉及一种用于重型柴油机(HDD)发动机的 SAE 0W 和 SAE 5W 多级曲轴箱润滑剂,其具有少于 50 质量%的 IV 类和 V 类基础油,含有磷基抗磨剂,磷基抗磨剂的量在所述润滑剂中的引入不大于 1200 ppm 的磷,并且所述润滑剂满足 API CJ-4、API CI-4 和/或 ACEA E7 规范的磨损性能要求。

背景技术

曲轴箱润滑剂包含基础油和延迟基础油降解并改善其性能的添加剂。这种添加剂通常包括分散剂、有机酸的高碱性和中性盐、腐蚀抑制剂、抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂、消泡剂和破乳剂。可以将这些添加剂组合成套装,有时称作清净剂抑制剂(或 DI)套装。这种套装中的添加剂可以包括官能化聚合物,但这些聚合物具有相对短的链,数均分子量 $\overline{M}_n$ 通常不超过 7000。

多级润滑剂在宽的温度范围内发挥作用。通常,它们通过两个数字来标识,例如 10W-30 或 5W-30。多级名称中的第一个数字与对于多级油的安全启动温度(例如-20℃)粘度要求相关,该粘度在高剪切速率(ASTM D5293)下通过冷启动模拟器(CCS)测量。一般地,具有低 CCS 粘度的润滑剂使得发动机可以更容易地在较低的温度下起动,并因此提高了在那些室温下的发动机启动性能。

多级名称中的第二个数字与润滑剂在正常操作温度下的粘度相关,并且以 100℃下的动态粘度(kV, ASTM D445)来量度。高温粘度要求包括最小和最大的 100℃下的动态粘度。高温下的粘度是理想的,其能防止因

在发动机运行过程中润滑剂变得过稀而导致的发动机磨损。但是润滑剂不应太粘，因为过高的粘度可能带来不必要的粘性阻力，并对润滑剂的泵送发生作用，而这又会增加燃料消耗。一般地，润滑剂 100℃ 下的动态粘度越低，在燃料经济性测试中润滑剂就越能获得好的分数。

因此，为了与给出的多级油命名相吻合，特定的多级油必须同时满足 SAE 规范（例如 SAE J300）设定的严格的低温和高温粘度要求。目前 SAE J300 设定的粘度限度如下：

SAE粘度等级

SAE粘度等级	最大CCS粘度 ($10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ @ ($^{\circ}\text{C}$))	最小 $kV_{100^{\circ}\text{C}}$ (mm^2/s)	最大 $kV_{100^{\circ}\text{C}}$ (mm^2/s)
0W	3250 (-30)	3.8	
5W	3500 (-25)	3.8	-
10W	3500 (-20)	4.1	-
15W	3500 (-15)	5.6	-
20W	4500 (-10)	5.6	-
25W	6000 (-5)	9.3	-
20	-	5.6	<9.3
30	-	9.3	<12.5
40	-	12.5	<16.3
50	-	16.3	<21.9
60	-	21.9	<26.1

在 SAE J300 方案中，多级油既满足低温和又满足高温性能要求。例如，SAE 5W-30 多级油的粘度特性满足 5W 和 30 粘度等级要求，即 -25℃ 下 $3500 \times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的最大 CCS 粘度， $9.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的最小 $kV_{100^{\circ}\text{C}}$ ，和小于 $12.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的最大 $kV_{100^{\circ}\text{C}}$ 。

润滑剂的粘度特性主要取决于基础油的粘度特性，并取决于粘度改性剂的粘度特性。在润滑剂常用的其它添加剂中，仅高分子量分散剂已被认为影响了粘度测量，并且它们的影响与基础油和粘度改性剂相比被认为较小。

基础油(润滑油以其为基础)的粘度特性通常用该油的中间值(neutral number, 例如 S150N)来表示, 较高的中间值与在给定温度下的较高粘度相关。该值定义为在赛氏通用秒(Saybolt Universal Seconds)中测得的基础油在 40℃ 下的粘度。将基础油掺混是改变所得润滑油粘度性质的一种方式。例如, 完全由 S100N 配制的润滑剂与完全由 S150N 基础油配制的润滑剂相比, 具有较低的 kV100 和较低的 CCS。由 S100N 和 S150N 的掺混物组成的基础油具有在这些直接馏分的 CCS 之间的 CCS。直接馏分掺混物的平均基础油中间值(平均 BSNN)可以按照下面公式来确定:

$$\log(\text{平均BSNN}) = \left[BSR1 \times \log \frac{BSNN1}{100} \right] + \left[BSR2 \times \log \frac{BSNN2}{100} \right] + \dots + \left[BSRn \times \log \frac{BSNNn}{100} \right]$$

BSR_n = 基础油 n 的基础油比率 = (基础油 n 的重量% / 全部基础油在油中的重量%) $\times 100\%$

$BSNN_n$ = 基础油 n 的基础油中间值

仅仅将不同粘度特性的基础油混合可能并不能够使配制物满足对某些多级油的低温和高温粘度要求。配制者实现此目标的主要工具是常规称作粘度改性剂或粘度指数(VI)改善剂的添加剂。通常, 为达到所要求的最小高温粘度, 必须加入显著量的粘度改性剂。但是, 使用增加量的粘度改性剂导致低温润滑粘度增加。对于配制在燃料经济性测试中显示改进性能的曲轴箱润滑剂的需求日益增长, 驱使工业追求较低粘度等级的 HDD 发动机润滑剂, 如 0W20、0W30、5W20 和 5W30。

需要更低粘度、高燃料经济性的润滑剂的同时, 还在持续努力地降低曲轴箱润滑剂中硫酸化灰分、磷和硫的含量, 这是因为环境方面的考虑以及确保与现代发动机一起使用的污染控制设备(例如三元催化转化器和微粒捕捉设备)相容性。润滑剂配制者可用的一类特别有效的抗氧化剂-抗磨添加剂是二烷基二硫代磷酸的金属盐, 特别是其锌盐, 通常称作 ZDDP。尽管这种添加剂提供了优异性能, 但 ZDDP 却给润滑剂带来硫酸化灰分、

磷和硫中的每一种。

欧洲 (ACEA E7) 和美国 (API CJ-4) 关于重型柴油机 (HDD) 发动机曲轴箱润滑剂的最近规范相对于以前标准降低了硫酸化灰分、磷和硫的可允许含量, 由此限制了 ZDDP 的可用量。同时, 要求现代润滑剂提供提高的磨损保护。在减少 ZDDP 用量的情况下, 必须确定为发动机提供磨损保护的替换途径, 优选不会造成附加的硫酸化灰分、磷和/或硫引入润滑剂内的途径。提供磨损保护的替换途径在用较低粘度基础油配制的低粘度润滑剂中特别关键; 如上所述, 较低粘度的基础油在高温下不能提供抗磨性能。

为提供能够满足 API CJ-4、API CI-4 和/或 ACEA E7 性能标准的低粘度低磷润滑油组合物, 润滑剂生产商配制了全合成润滑剂和包含显著量的定义为 IV 类基础油 (聚 α 烯烃或 PAO 基础油) 和/或 V 类基础油的合成基础油 (例如酯基基础油) 的润滑剂。与 I 类、II 类和 III 类基础油相比, IV 类和 V 类基础油具有高的粘度指数 (VI), 这意味着基础油的动态粘度随温度变化小。因此, 通过使用例如低粘度、高 VI 的 PAO, 可以提供具有低 CCS 粘度和高 kV100 的润滑剂。但是, IV 类和 V 类基础油比 I 类、II 类和 III 类矿物油基础油昂贵。

因此, 有利的是, 提供将用于重型柴油机 (HDD) 发动机的低粘度 SAE 0W 和 SAE 5W 多级曲轴箱润滑剂掺混的方式, 这种润滑剂具有减少量的 IV 类和/或 V 类基础油, 例如少于 30 质量%, 以及磷基抗磨剂, 磷基抗磨剂的量使得引入润滑剂中的磷不大于 1200 ppm, 该润滑剂满足 API CJ-4、API CI-4 和/或 ACEA E7 规范的磨损性能要求。

意外地, 发现下述用于重型柴油机 (HDD) 发动机的 SAE 0W 和 SAE 5W 多级曲轴箱润滑剂: 具有少于 30 质量% 的 IV 类和/或 V 类基础油, 以及其量使得引入润滑剂中的磷不大于 1200 ppm 的磷基抗磨剂, 在与次要量的非氢化烯烃聚合物和至少 40 ppm 的硼一起配制时, 可以满足这些性能要求, 包括 API CJ-4、API CI-4 和/或 ACEA E7 规范的磨损性能要求。

发明内容

根据本发明的第一方面，提供了一种用于重型柴油机（HDD）发动机的 SAE 0W 和 SAE 5W 多级曲轴箱润滑油组合物，其满足 API CJ-4、API CI-4 和/或 ACEA E7 规范中至少一种的性能要求，并且具有不大于 1.0 质量%、例如约 0.7 至 1.0 质量%的硫酸化灰分含量，不大于 0.4 质量%的硫含量，以及不大于 0.12 质量%（1200 ppm）、例如约 0.08 至 0.12 质量%的磷含量；该润滑油组合物包含：主要量的润滑粘性的油，基于润滑粘性的油的总质量，所述润滑粘性的油包括少于大约 30 质量%、优选少于 10 质量%的 IV 类和/或 V 类基础油；至少 0.3 质量%、例如 0.3 至 5 质量%的非氢化烯烃聚合物；以及大于约 40 ppm、例如 40 至 60 ppm 的硼。

根据本发明的第二方面，提供了一种如第一方面所述的润滑油组合物，其 TBN 为约 7 至约 15。

根据本发明的第三方面，提供了一种如第一或第二方面所述的润滑油组合物，其包含镁清净剂，所述镁清净剂的量为所述组合物提供至少 0.09 质量%（900 ppm）、优选至少 0.10 质量%（1000 ppm）、更优选至少 0.115 质量%（1150 ppm）的镁。

根据本发明的第四方面，提供了一种如第一、第二或第三方面所述的润滑油组合物，其还包含含氮清净剂，含氮清净剂的量为润滑油组合物提供至少 0.08 质量%的氮。

根据本发明的第五方面，提供了一种如第一至第四方面所述的润滑油组合物，其包含至少 0.5 质量%、例如至少 0.6 质量%、更优选至少 0.8 质量%、更优选至少 1.0 质量%的选自由无硫的受阻酚抗氧化剂、胺类或氮衍生物类（aminic）抗氧化剂及其组合组成的组的至少一种无灰抗氧化剂。

根据本发明的第六方面，提供了一种重型柴油机（HDD）发动机，其用如第一至第五方面中任一种所述的润滑油组合物润滑。

根据本发明的第七方面，提供了一种用于提高重型柴油机（HDD）发动机的燃料经济性和磨损性能的方法，所述方法包括用如第一至第五方面中任一种所述的润滑油组合物润滑发动机、并使经润滑的发动机运行的步

骤。

根据本发明的第八方面，提供了如第一至第五方面中任一种所述的润滑油组合物的用途，用于提高重型柴油机（HDD）发动机的燃料经济性和磨损性能。

参照下面的说明书，可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

本发明实施中适用的润滑粘性的油在 100℃ 下测得的粘度可以为约 2 mm²/sec（厘施）至约 40 mm²/sec，特别是约 3 mm²/sec 至约 20 mm²/sec，最优选约 9 mm²/sec 至约 17 mm²/sec。

天然油料包括动物油和植物油（例如蓖麻油、猪油）；液体石油以及链烷类、环烷类和混合的链烷-环烷类的加氢精制的、经溶剂处理或者经酸处理的矿物油。源自煤或页岩的润滑粘性的油也充当适用的基础油。

合成润滑油包括烃油和卤代烃油，例如聚合和共聚的烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化的聚丁烯、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）；多苯（例如联苯、三联苯、烷基化的多酚）；以及烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫醚及其衍生物、类似物和同系物。

氧化烯聚合物和共聚物以及其中羟基端基已经通过酯化、醚化等改性的衍生物构成了另一类已知的合成润滑油。例如，这些有通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合而制成的聚氧化烯聚合物，以及聚氧化烯聚合物的烷基醚和芳基醚（例如分子量为 1000 的甲基聚异丙二醇醚，或者分子量为 1000-1500 的聚乙二醇的二苯醚）；以及其单羧酸酯和多羧酸酯，例如四甘醇的乙酸酯、混合的 C₃-C₈ 脂肪酸酯和 C₁₃ 含氧酸二酯。

另一类合适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）与多种醇（例如丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇）

的酯。这些酯的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,以及通过1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯。

可用作合成油的酯还包括由 C_5 - C_{12} 一元羧酸和多元醇以及多元醇酯(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)制得的那些。

基于硅的油,例如聚烷基硅油、聚芳基硅油、聚烷氧基硅油或者聚芳氧基硅油和硅酸酯油构成了另一类可用的合成润滑剂;这些油包括硅酸四乙酯、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态酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸的二乙酯)和聚合的四氢呋喃。

基础油的其它例子是气变液(“GTL”)基础油,即所述基础油可以由使用费-托催化剂由含氢和一氧化碳的合成气制得的费-托合成烃衍生的油。这些烃通常需要进一步处理,以适合用作基础油。例如,它们可以通过本领域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。

本发明中的基础油和基础油的定义与在美国石油学会(API)的出版物“发动机油授权与认证体系”,工业服务部,第14版,1996年12月,附录1,1998年12月的那些相同。所述出版物将基础油分类如下:

a) 用表1中所述的测试方法,I类基础油含有小于90%的饱和物和/或大于0.03%的硫,粘度指数大于或等于80且小于120。

b) 用表1中所述的测试方法,II类基础油含有大于或等于90%的饱和物和小于或等于0.03%的硫,粘度指数大于或等于80且小于120。

c) 用表1中所述的测试方法,III类基础油含有大于或等于90%的饱

和物和小于或等于 0.03 % 的硫，粘度指数大于或等于 120。

d) IV 类基础油为聚 α -烯烃 (PAO)。

e) V 类基础油包括 I、II、III 或 IV 类中未包括的所有其它基础油。

表 1 用于基础油的分析方法

性能	测试方法
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

本发明实施中适用的润滑粘性的油可以包含 I 类、II 类、III 类基础油或者前述基础油的基础油掺混物。所述润滑粘性的油也可以包含一种或多种 I 类、II 类和/或 III 类基础油的基础油掺混物以及基于所述润滑粘性的油总质量的少于 30 质量%的一种或多种 IV 类基础油和/或 V 类基础油。优选地，所述润滑粘性的油是一种或多种 II 类和/或 III 类基础油与基于所述润滑粘性的油总质量的少于 30 质量%、优选少于 10 质量%的一种或多种 IV 类或 V 类基础油的混合物。特别优选 III 类基础油和基础油掺混物，和一种或多种 III 类基础油与基于所述润滑粘性的油总质量的 0 至 10 质量%的一种或多种 IV 类基础油的掺混物。基础油或基础油掺混物优选具有至少 65 %、更优选至少 75 %、例如至少 85 % 的饱和物含量。

基础油或基础油掺混物最优选具有大于 90 % 的饱和物含量。特别地，该油或油掺混物具有少于 1 质量%、优选少于 0.6 质量%、最优选少于 0.4 质量%、例如少于 0.3 质量% 的硫含量。

优选地，通过 Noack 试验 (ASTM D5800) 测量的基础油或基础油掺混物的挥发度小于或等于 30 质量%，如小于约 25 质量%，优选小于或等于 20 质量%，更优选小于或等于 15 质量%，最优选小于或等于 13 质量%。优选地，所述基础油或基础油掺混物的粘度指数 (VI) 为至少 85，优选至

少 100，最优选约 105-140。

一定量的润滑粘性的油可以作为各种添加剂的稀释剂引入本润滑油组合物中，并且通常是 I 类基础油。上述优选的质量百分比、饱和物含量、Noack 和 VI 都是对于配制润滑油组合物所用的基础油或基础油掺混物而言的，不包括可能作为添加剂稀释剂引入的任何油。

本发明实践中适用的非氢化烯烃聚合物（共聚物）优选是一种或多种无环烯烃单体的聚合物或共聚物。一般地，本发明中适用的非氢化烯烃聚合物（共聚物）每个聚合物链具有、或平均具有约 1 个双键。

所述聚合物（共聚物）可以在包含至少一种金属茂（如环戊二烯基-过渡金属化合物）和铝氧烷（alumoxane）化合物的催化剂体系的存在下，使 α 烯烃单体、或 α 烯烃单体的混合物、或含乙烯和至少一种 C_3 至 C_{28} α -烯烃单体的混合物聚合制得。利用这种工艺，可以提供其中 95% 或更多的聚合物链具有亚乙烯基型末端不饱和性的聚合物。具有亚乙烯基型末端不饱和性的聚合物链的百分比可以通过 FTIR 光谱分析、滴定或 C^{13} NMR 来确定。后一类型的共聚物可以用式 $POLY-C(R^1)=CH_2$ 来表征，其中 R^1 是 C_1 至 C_{26} 烷基，优选 C_1 至 C_{18} 烷基，更优选 C_1 至 C_8 烷基，最优选 C_1 至 C_2 烷基（例如甲基或乙基），POLY 表示聚合物链。 R^1 烷基的链长根据所选用于聚合的共聚单体而变化。少量的聚合物链可以包含乙烯基末端不饱和性，即 $POLY-CH=CH_2$ ，并且部分聚合物可以包含内部单不饱和性，例如 $POLYCH=CH(R^1)$ ，其中 R^1 定义如上。这些末端不饱和的共聚物可以通过已知的金属茂化学制备，也可以按美国专利 5,498,809、5,663,130、5,705,577、5,814,715、6,022,929 和 6,030,930 中所述的制备。

另一类适用的聚合物（共聚物）是通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合制得的聚合物（共聚物）。这类中常用的聚合物（共聚物）包括通过在路易斯催化剂（例如三氯化铝或三氟化硼，优选三氯化铝）的存在下，将具有约 35 至约 75 质量%的丁烯含量和约 30 至约 60 重量%的异丁烯含量的 C_4 精炼厂料流聚合而得到的聚异丁烯。制备聚正丁烯的单体的优选来源是石油进料流，例如萃余液 II。这些原料公开在本领域中，例如美国专利

4,952,739。聚异丁烯是本发明最优选 的聚合物，因为它容易由丁烯流通过阳离子聚合（例如使用 AlCl_3 或 BF_3 ）得到。这种聚异丁烯一般包含以每个聚合物链约一个沿链分布的烯式双键的量存在的残余不饱和性。优选的实施方案使用由纯异丁烯流或萃余液 I 流制得的聚异丁烯，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，这些称作高反应性聚异丁烯（HR-PIB）的聚合物具有至少 65 %、例如 70 %、更优选至少 80 %、最优选至少 85 % 的末端亚乙烯基。这种聚合物的制备例如描述在美国专利 4,152,499 中。HR-PIB 是已知的，并且可以例如以商品名 GlissopalTM（出自 BASF）和 UltravisTM（出自 BP-Amoco）从市场上购得。

在另一实施方案中，非氢化烯烃聚合物（共聚物），例如聚异丁烯，具有至多 10 %、例如 5 至 10 % 的含末端双键（或末端亚乙烯基型或末端亚乙烯不饱和性）的聚合物链。这种聚合物被认为不是高反应性的；可商购聚合物的例子是 NapvisTM（出自 BP-Amoco），并通常通过用三氯化铝作为催化剂的聚合得到。

优选地，所述聚合物（共聚物）由一种或多种具有 2 至 10 个、例如 3 至 8 个碳原子的烯烃的聚合而得到。特别优选的烯烃是丁烯，特别是异丁烯。

本发明中适用的非氢化烯烃聚合物（共聚物）的数均分子量优选为约 450 至约 2300，例如约 450 至约 1300，优选约 450 至约 950。该分子量可以通过若干已知技术测定。一种方便的测定方法是通过凝胶渗透色谱法（GPC），其还额外提供了分子量分布信息（见 W.W. Yau, J.J Kirkland 和 D.D Bly, “Modern Size Exclusion Liquid Chromatography”, John Wiley and Sons, New York, 1979）。此外，优选该非氢化烯烃聚合物（共聚物）根据 ASTM D445 在 100℃ 下测量的动态粘度至少为 9 或 15，例如 100 或 150 至 3000，有利地为 200 至 2500 或 2700 mm^2s^{-1} 。在本发明的一种实施方案中，发现数均分子量为 450 至 2300、100℃ 下的动态粘度为约 200 至 2400 mm^2s^{-1} 的聚异丁烯聚合物提供了特别有益的性质。本发明的润滑油组合物可以包含至少 0.3 质量 %、例如约 0.3 至约 5 质量 %、特别是约

0.5 至约 3.0 质量%、优选约 1.0 至约 2.5 质量%的非氢化烯烃聚合物。优选地，基于润滑粘性的油和非氢化烯烃聚合物的总质量，本发明的润滑油组合物包含少于约 35 质量%、优选少于约 15 质量%的 IV 类和/或 V 类基础油与非氢化烯烃聚合物的组合。

本发明的润滑油组合物包含大于约 40 ppm、例如 40 至 60 ppm、优选约 50 至 200 ppm、更优选约 50 至 100 ppm 硼。硼可以通过硼化(borated)分散剂、硼化清净剂或其它含硼添加剂、或它们的混合物、或通过加入元素硼或其它硼化合物引入本发明的润滑油组合物中。

含有金属的或形成灰分的清净剂既充当清净剂以减少或者除去沉积物，又充当酸中和剂或者锈蚀抑制剂，由此减少磨损和腐蚀以及延长发动机寿命。清净剂一般包含极性头和长疏水尾。该极性头包含酸性有机化合物的金属盐。这些盐可以含有基本上为化学计量量的金属(在这种情况下，通常将它们描述为正盐或者中性盐)，并且具有 0 至小于 150、如 0 至约 80 或 100 的总碱值或 TBN(可通过 ASTM D2896 测量)。通过使过量的金属化合物(如氧化物或者氢氧化物)与酸性气体(如二氧化碳)反应可以引入大量的金属碱。所得的高碱性清净剂包含经中和的清净剂作为金属碱(如碳酸盐)胶束的外层。这种高碱性清净剂具有 150 或更大的 TBN，通常具有 250 至 450 或更大的 TBN。

可以使用的清净剂包括金属、特别是碱金属或碱土金属(例如钡、钠、钾、锂、钙和镁)的油溶性的中性和高碱性的磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐以及其它油溶性羧酸盐。最常用的金属是钙和镁(它们可以都存在于润滑剂中所用的清净剂中)，以及钙和/或镁与钠的混合物。可以使用清净剂的组合，可以是高碱性的或中性的或者这二者。

磺酸盐可以由磺酸制备，该磺酸通常通过将烷基取代的芳烃(例如由石油的分馏或者通过芳烃的烷基化而获得的那些)磺化而获得。实例包括通过将苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或者它们的卤素衍生物(例如氯苯、氯甲苯和氯萘)烷基化得到的那些。烷基化可以在催化剂存在下用具有约

3 至大于 70 个碳原子的烷基化剂进行。基于每个烷基取代的芳族残基计，这些烷芳基磺酸盐通常含有约 9 至约 80 个或者更多的碳原子，优选约 16 至约 60 个碳原子。

所述油溶性的磺酸盐或烷芳基磺酸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、硼酸盐和醚来中和。在选择金属化合物的量时要考虑最终产品所希望的 TBN，但是通常为化学计量所需量的约 100 至 220 质量%（优选为至少 125 质量%）。

酚和硫化酚的金属盐通过与合适的金属化合物（例如氧化物或氢氧化物）反应而制得，并且中性或高碱性的产物可以通过本领域公知的方法得到。硫化酚可以如下制得：将酚与硫或者含硫化合物（例如硫化氢、一卤化硫或二卤化硫）反应形成产物，该产物一般是其中 2 个或更多个酚通过含硫桥基桥接的化合物的混合物。

羧酸盐清净剂，例如水杨酸盐，可以通过使芳族羧酸与合适的金属化合物（例如氧化物或者氢氧化物）反应而制得，并且中性或高碱性的产物可以通过本领域公知的方法获得。所述芳族羧酸的芳族部分可以含有杂原子，例如氮和氧。优选地，该部分仅含碳原子；更优选地，该部分含有 6 个或者更多的碳原子；例如苯是一种优选的部分。所述芳族羧酸可以含有 1 个或多个芳族部分，如 1 个或多个苯环，其为稠合的或者通过亚烷基桥连基连接。所述羧酸部分可以直接或间接地与芳族部分相连。优选地，所述羧酸基团直接与芳族部分的碳原子（例如苯环的碳原子）相连。更优选地，所述芳族部分还含有第二官能团，如羟基或者磺酸酯基团，其可以直接或间接地与所述芳族部分的碳原子相连。

芳族羧酸的优选实例是水杨酸和其硫化衍生物，如烃基取代的水杨酸及其衍生物。用于将例如烃基取代的水杨酸硫化的工艺是本领域技术人员已知的。水杨酸通常通过将酚盐羧基化（例如通过 Kolbe-Schmitt 工艺）制得，并且在该情况下，一般以与未羧基化的酚混合的形式通常在稀释剂中得到。

油溶性水杨酸中优选的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 5 至 100 个、优选 9 至 30 个、尤其是 14 至 20 个碳原子。在多于 1 个烷基的情况下，所有烷基中的碳原子平均数优选至少为 9，以确保足够的油溶性。

一般适用于配制润滑油组合物的清净剂还包括由混合的表面活性剂体系形成的“混杂”清净剂，例如酚盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐/水杨酸盐，如例如美国专利 6,153,565、6,281,179、6,429,178 和 6,429,178 中所述。

硼化清净剂和将清净剂硼化的方法是公知的，并且描述在例如美国专利 3,929,650、3,480,548 和 4,792,410 中。硼化清净剂可以用来为本发明的润滑油组合物提供必需量的硼的全部或部分。

本发明的润滑油组合物优选包含镁清净剂，更优选高碱性的镁清净剂，其量为润滑油组合物提供至少 0.09 质量%（900ppm）、优选至少 0.10 质量%（1000ppm）、更优选至少 0.115 质量%（1150ppm）的元素镁。优选地，高碱性镁清净剂具有或者平均具有至少约 200 的 TBN，如约 200-约 500；优选至少约 250，如约 250-约 500；更优选至少约 300，如约 300-约 450。

基于除镁以外的金属的高碱性含灰分清净剂优选的存在量为，提供了由高碱性清净剂所提供的润滑油组合物的 TBN 的不超过 40%。更优选地，本发明润滑油组合物所包含的基于除镁以外的金属的高碱性含灰分清净剂的存在量为，提供了由高碱性清净剂为润滑油组合物提供的总 TBN 的不超过约 20%。

本发明的润滑油组合物还可以包含无灰（无金属的）清净剂，如油溶性烃基酚醛缩合物，例如在 US-2005-0277559-A1 中所述的。

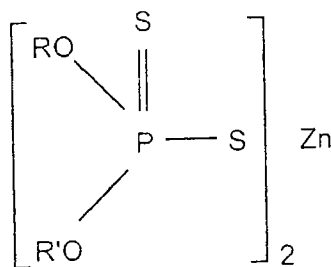
优选地，清净剂的总用量是，为润滑油组合物提供约 0.35 至约 1.0 质量%、例如约 0.5 至约 0.9 质量%、更优选约 0.6 至约 0.8 质量%的硫酸化灰分（SASH）。优选地，该润滑油组合物具有约 7 至约 15、例如约 8 至约 13、更优选约 9 至约 11 的 TBN。TBN 可以是由除清净剂以外的添加剂向润滑油组合物提供的。分散剂、抗氧化剂和抗磨剂在某些情况下可以提

供了润滑剂 TBN 总量的 40 % 或更多。

通常，基于配制的润滑油组合物的总质量，用于重型柴油发动机中的配制的润滑油组合物包含约 0.5 至约 10 质量 %、优选约 1.5 至约 5 质量 %、最优选约 2 至约 3 质量 % 的清净剂。清净剂常规地形成于稀释油中。通常，清净剂通过 TBN 指称，该 TBN 是稀释剂中活性清净剂的 TBN。因此，虽然其它添加剂往往是通过活性成分 (A.I.) 的量指称，但是所述清净剂的量是指包括稀释剂的清净剂的总质量。

二烷基二硫代磷酸金属盐往往用作抗磨剂和抗氧化剂。所述金属可以是碱金属或碱土金属、或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。以润滑油组合物的总重量计，锌盐最常见地以 0.1 至 10 质量 %、优选 0.2 至 2 质量 % 的量用在润滑油中。它们可以按照已知技术制备：首先通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 反应形成二烷基二硫代磷酸 (DDPA)，然后用锌化合物中和所形成的 DDPA。例如，二硫代磷酸可以通过使伯醇和仲醇的混合物反应而制成。作为选择地，可以制备复合 (multiple) 二硫代磷酸，其中一种二硫代磷酸上的烷基完全呈仲位特征，而其它二硫代磷酸上的烷基完全呈伯位特征。为制得锌盐，可以使用任何碱性或中性的锌化合物，但最常用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。市场上的添加剂由于在中和反应中使用过量的碱性锌化合物而往往含有过量的锌。

优选的二烷基二硫代磷酸锌为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐，可以由下式表示：



其中 R 和 R' 可以是相同或不同的含有 1 至 18 个、优选 2 至 12 个碳原子的烷基，所述烷基包括例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和环脂族基。特别优选作为 R 和 R' 基团的是 2 至 8 个碳原子的烷基。因此，所述基团可

以例如是乙基、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，所述二硫代磷酸中的碳原子总数（即 R 和 R'）一般为约 5 或更大。因此，二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）可以包括二烷基二硫代磷酸锌。本发明的润滑油组合物具有不大于约 0.12 质量%（1200ppm）的磷含量。通常，ZDDP 的用量接近或等于容许的最大量。因而，基于润滑油组合物的总质量，为用于重型柴油发动机而配制的本发明润滑油组合物优选以引入约 0.08 至约 0.12 质量%磷的量包含 ZDDP 或二烷基二硫代磷酸的其它金属盐。优选地，ZDDP 是存在的唯一的含磷添加剂。

氧化抑制剂或抗氧化剂降低矿物油在使用中劣化的趋势。氧化劣化可以由润滑剂中的油泥、金属表面上的漆状沉积物和粘度增长得到证实。这些氧化抑制剂包括受阻酚、优选具有 C₅ 至 C₁₂ 烷基侧链的烷基酚硫代酸酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性的酚盐和硫化酚盐、磷硫化的或硫化的烃或酯、含磷的酯、硫代氨基甲酸金属盐、如美国专利 4,867,890 所述的油溶性铜化合物以及含钼的化合物。

具有至少两个与氮直接相连的芳族基团的芳胺构成了另一类常用于抗氧化的化合物。具有至少两个直接与一个胺氮相连的芳族基团的典型油溶性芳胺含有 6 至 16 个碳原子。所述胺可以含有超过两个的芳族基团。总共具有至少三个芳族基团、其中两个芳族基团通过共价键相连或通过原子或基团（例如，氧或硫原子，或者 -CO-、-SO₂- 或亚烷基）相连、并且两个芳族基团直接与一个胺氮相连化合物也被认为是具有至少两个直接与氮相连的芳族基团的芳胺。芳环通常被一个或多个选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氨基、羟基和硝基的取代基取代。任何这种具有至少两个直接与一个胺氮相连的芳族基团的油溶性芳胺的量应当优选不超过 0.4 质量%。

抗磨剂 ZDDP 为润滑剂提供了强的抗氧化性能。当为了满足磷和 SASH 限制而使用较少 ZDDP 时，润滑剂配制者必须对氧化抑制方面所导

致的降低进行补偿,优选通过使用非常有效的无灰无硫的抗氧化剂来补偿。因此,本发明润滑油组合物优选含有至少约 0.5 质量%、优选至少约 0.6 质量%、例如至少 0.8 质量%、更优选至少 1.0 质量%的无灰抗氧化剂,其选自无硫的酚类抗氧化剂、胺类或氮衍生物类(aminic)抗氧化剂或其组合组成的组。优选地,本发明润滑油组合物包含无硫的酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的组合。

分散剂使应用期间由氧化产生的不溶于油的物质保持悬浮,从而防止油泥絮凝和沉淀或者沉积在金属部件上。本发明的润滑油组合物包含至少一种分散剂,并且可以包含两种以上的分散剂。所述分散剂优选是含氮分散剂,并优选总共向所述润滑油组合物提供约 0.08 至约 0.19 质量%、例如约 0.09 至约 0.18 质量%、最优选约 0.09 至约 0.16 质量%的氮。

可用于本发明范围中的分散剂包括已知当添加到润滑油中时,有效减少在汽油和柴油发动机中使用时沉积物形成的含氮无灰(无金属)分散剂,并且其包含具有能够与待分散颗粒结合的官能团的油溶性聚合长链骨架。通常,上述分散剂具有往往通过桥基与聚合物骨架相连的胺、胺-醇或酰胺极性部分。所述无灰分散剂可以例如选自长链烃取代的一元羧酸和多元羧酸或其酸酐的油溶性盐、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;具有与其直接相连的多胺残基的长链脂族烃;以及通过使长链取代酚与甲醛和多亚烷基多胺缩合而形成的曼尼希缩合产物。

一般地,各个产生一元或二元羧酸的残基将与亲核基团(胺或酰胺)反应,并且聚烯基取代的羧酸酰化剂中的官能团数目将决定最终分散剂中亲核基团的数目。

本发明的分散剂的聚烯基残基的数均分子量为约 700 至约 3000,优选 950 至 3000,例如 950 至 2800,更优选约 950 至 2500,最优选约 950 至约 2400。在本发明的一个实施方案中,所述分散剂包含较低分子量分散剂(例如数均分子量约 700 至 1100)和高分子量分散剂的组合,所述高分子量分散剂的数均分子量约为至少约 1500,优选 1800 至 3000,例如 2000 至 2800,更优选约 2100 至 2500,最优选约 2150 至约 2400。分散剂的分子量一般以

聚烯基残基的分子量表示,因为精确的分散剂分子量范围取决于许多参数,包括用于得到该分散剂的聚合物的种类、官能团数目和所用亲核基团的种类。

产生高分子量分散剂的聚烯基残基优选具有窄的分子量分布(MWD),也称作多分散性,这由重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比值确定。特别地,产生本发明分散剂的聚合物的 M_w/M_n 为约 1.5 至约 2.0, 优选约 1.5 至约 1.9, 最优选约 1.6 至约 1.8。

用于形成本发明分散剂的合适的烃或聚合物包括均聚物、共聚物或者较低分子量的烃。这些聚合物的一类包括乙烯和/或具有式 $H_2C=CHR^1$ 的至少一种 C_3 至 C_{28} α -烯烃的聚合物,其中 R^1 是含 1 至 26 个碳原子的直链或支链烷基,并且该聚合物含有碳-碳不饱和性,优选高度的亚乙烯基末端不饱和性。优选地,该聚合物包括乙烯和至少一种上式 α -烯烃的共聚物,其中 R^1 是 1 至 18 个碳原子、更优选 1 至 8 个碳原子、再优选 1 至 2 个碳原子的烷基。因此,可用的 α -烯烃单体和共聚单体包括例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯及其混合物(例如丙烯和 1-丁烯的混合物等)。这种聚合物的实例是丙烯均聚物、1-丁烯均聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物等,其中该聚合物含有至少一些末端和/或内部不饱和性。优选的聚合物是乙烯和丙烯以及乙烯和 1-丁烯的不饱和共聚物。本发明的共聚物可以含有次要量的、例如 0.5 至 5 摩尔%的 C_4 至 C_{18} 非共轭二烯烃共聚单体。然而,优选的是本发明的聚合物仅仅包括 α -烯烃均聚物、 α -烯烃共聚单体的共聚物以及乙烯和 α -烯烃共聚单体的共聚物。用于本发明的聚合物的摩尔乙烯含量优选为 0 至 80%, 更优选 0 至 60%。当丙烯和/或 1-丁烯用作与乙烯共聚的共聚单体时,这种共聚物的乙烯含量最优选 15 至 50%, 但可以存在更高或更低的乙烯含量。

这些聚合物可以在包含至少一种金属茂(如环戊二烯基-过渡金属化合物)和铝氧烷化合物的催化剂体系的存在下,使 α -烯烃单体、或 α -烯烃单

体的混合物、或含乙烯和至少一种 C_3 至 C_{28} α -烯烃单体的混合物聚合制得。利用这种工艺，可以提供其中 95 % 或更多的聚合物链具有亚乙烯基型末端不饱和性的聚合物。具有亚乙烯基型末端不饱和性的聚合物链的百分比可以通过 FTIR 光谱分析、滴定或 C^{13} NMR 来确定。后一类型的共聚物可以用式 $POLY-C(R^1)=CH_2$ 来表征，其中 R^1 是 C_1 至 C_{26} 烷基，优选 C_1 至 C_{18} 烷基，更优选 C_1 至 C_8 烷基，最优选 C_1 至 C_2 烷基（例如甲基或乙基），POLY 表示聚合物链。 R^1 烷基的链长根据所选用于聚合的共聚单体而变化。少量的聚合物链可以包含乙烯基末端不饱和性，即 $POLY-CH=CH_2$ ，并且部分聚合物可以包含内部单不饱和性，例如 $POLYCH=CH(R^1)$ ，其中 R^1 定义如上。这些末端不饱和的共聚物可以通过已知的金属茂化学制备，也可以按美国专利 5,498,809、5,663,130、5,705,577、5,814,715、6,022,929 和 6,030,930 中所述的制备。

另一类适用的聚合物是通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合制得的聚合物。这类中常用的聚合物包括通过在路易斯催化剂（例如三氯化铝或三氟化硼）的存在下，将具有约 35 至约 75 质量 % 的丁烯含量和约 30 至约 60 重量 % 的异丁烯含量的 C_4 精炼厂料流聚合而得到的聚异丁烯。制备聚正丁烯的单体的优选来源是石油进料流，例如苯余液 II。这些原料公开在本领域中，例如美国专利 4,952,739。聚异丁烯是本发明最优选的聚合物，因为它容易由丁烯流通过阳离子聚合（例如使用 $AlCl_3$ 或 BF_3 ）得到。这种聚异丁烯一般包含以每个聚合物链约一个沿链分布的烯式双键的量存在的残余不饱和性。优选的实施方案使用由纯异丁烯流或苯余液 I 流制得的聚异丁烯，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，这些称作高反应性聚异丁烯（HR-PIB）的聚合物具有至少 65 %、例如 70 %、更优选至少 80 %、最优选至少 85 % 的末端亚乙烯基。这种聚合物的制备例如描述在美国专利 4,152,499 中。HR-PIB 是已知的，并且可以例如以商品名 GlissopalTM（出自 BASF）和 UltravisTM（出自 BP-Amoco）从市场上购得。

可以使用的聚异丁烯聚合物一般基于约 700 至 3000 的烃链。制备聚异

丁烯的方法是已知的。如下文所述，可以通过卤化（例如氯化）、热“烯”反应、或者通过用催化剂（例如过氧化物）进行自由基接枝而将聚异丁烯官能化。

可以例如采用上述三种方法的任一种或者以任意顺序采用其组合，使用生成羧酸的残基（优选酸或酸酐残基），选择性地在所述聚合物链或烃链上的碳-碳不饱和位点、或者无规地沿着链将所述烃或聚合物骨架官能化。

用于使聚合物烃与不饱和的羧酸、酸酐或酯反应以及由这些化合物制备衍生物的方法在美国专利 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 EP 0382450 B1、CA-1,335,895 和 GB-A-1,440,219 中公开。可以例如如下所述用生成羧酸的残基（优选为酸或酸酐）将所述聚合物或烃官能化：采用卤素辅助的官能化（例如氯化）方法或者热“烯”反应，在导致官能残基或者官能化试剂（即酸、酸酐、酯残基等）主要在碳-碳不饱和（也称作烯属或者烯式不饱和）位点加至聚合物链或烃链的条件下，使所述聚合物或烃反应。

选择性官能化可以如下实现：例如，通过在 60 至 250℃、优选 110 至 160℃、例如 120 至 140℃ 的温度使氯或溴通过聚合物达约 0.5 至 10、优选 1 至 7 小时，将不饱和的 α -烯烃聚合物卤化（例如氯化或溴化）至基于聚合物或烃的重量约 1 至 8 质量%、优选 3 至 7 质量% 的氯或溴。然后在 100 至 250℃、通常约 180℃ 至 235℃，使卤化的聚合物或烃（在下文中称为骨架）与能够将所需数目的官能残基加到骨架上的足够的单不饱和反应物（例如单不饱和羧酸反应物）反应约 0.5 至 10、例如 3 至 8 小时，以使所得产物按每摩尔经卤化的骨架计含有所需摩尔数的单不饱和羧酸反应物。或者将所述骨架和单不饱和羧酸反应物混合并加热，同时将氯加入所述热物料。

尽管氯化通常有助于提高起始烯烃聚合物与单不饱和的官能化反应物的反应性，但是对于一些预期用于本发明的聚合物或烃、特别是那些具有高的端键含量和反应性的优选聚合物或烃而言不是必需的。因此，优选地，

使所述骨架和单不饱和官能化反应物（例如羧酸反应物）在升高的温度接触，以使最初的热“烯”反应发生。烯反应是已知的。

可以借助多种方法沿着聚合物链无规连接官能残基而使所述烃或聚合物骨架官能化。例如，如上所述，可以在自由基引发剂的存在下，用所述单不饱和羧酸反应物将溶液或固体形式的聚合物接枝。当在溶液中进行时，接枝在约 100 至 260℃、优选 120 至 240℃ 的升高的温度进行。优选地，自由基引发的接枝在矿物润滑油溶液中实现，基于初始总油溶液，所述矿物润滑油溶液含有例如 1 至 50 质量%、优选 5 至 30 质量% 的聚合物。

可以使用的自由基引发剂是过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物，优选沸点大于约 100℃ 并且在接枝温度范围内热分解以提供自由基的那些。这些自由基引发剂的代表是偶氮丁腈、2,5-二甲基-3-己烯-2,5-双-叔丁基过氧化物和二枯烯过氧化物。当使用时，基于反应混合物溶液的重量，引发剂的用量通常为 0.005 至 1 重量%。一般而言，前述单不饱和羧酸反应物和自由基引发剂以约 1.0:1 至 30:1、优选 3:1 至 6:1 的重量比范围使用。所述接枝优选在惰性氛围中、例如在氮气覆盖下进行。所得的接枝聚合物的特征在于具有沿着聚合物链无规连接的羧酸（或酯或酸酐）残基：应当理解，部分聚合物链保持未接枝。上述自由基接枝可用于本发明的其它聚合物和烃。

用于使骨架官能化的优选单不饱和反应物包括一元羧酸和二元羧酸材料，即酸、酸酐或酸酯材料，包括 (i) 单不饱和的 C₄ 至 C₁₀ 二元羧酸，其中 (a) 羧基位于邻位（即，位于相邻的碳原子上），和 (b) 至少一个、优选两个所述相邻的碳原子是所述单不饱和的一部分；(ii) (i) 的衍生物，例如 (i) 的酸酐或 C₁ 至 C₅ 醇衍生的单酯或二酯；(iii) 单不饱和的 C₃ 至 C₁₀ 一元羧酸，其中碳-碳双键与羧基共轭，即具有结构 -C=C-CO-；和 (iv) (iii) 的衍生物，例如 (iii) 的 C₁ 至 C₅ 醇衍生的单酯或二酯。也可以使用单不饱和羧酸材料 (i) 至 (iv) 的混合物。当与骨架反应时，所述单不饱和羧酸反应物的单不饱和变成饱和的。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。这种单不饱和的羧酸反应

物的实例是富马酸、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、肉桂酸和前述酸的低级烷基（例如 C₁ 至 C₄ 烷基）酸酯，例如马来酸甲酯、富马酸乙酯和富马酸甲酯。

为提供所需的官能度，所述单不饱和羧酸反应物（优选马来酸酐）通常的用量基于聚合物或烃的摩尔数为约等摩尔量至约 100 质量%过量，优选 5 至 50 质量%过量。如果需要，可以通过例如汽提（通常在真空下）将未反应的过量单不饱和羧酸反应物从最终分散剂产物中除去。

然后用含氮亲核反应物，例如胺、氨基醇、酰胺或其混合物，将官能化的油溶性聚合物烃骨架衍生化，以形成相应的衍生物。胺化合物是优选的。可用于使官能化聚合物衍生化的胺化合物包含至少一种胺，并且可以包含一种或多种另外的胺或者其它反应性或极性基团。这些胺可以是烷基胺或者可以主要是烷基胺，其中所述烷基包括其它基团，例如羟基、烷氧基、酰胺基、腈、咪唑啉基团等。特别有用的胺化合物包括单胺和多胺，例如每分子具有约 1 至 12 个、例如 3 至 12 个、优选 3 至 9 个、最优选约 6 至约 7 个氮原子的、碳原子总数约为 2 至 60、例如 2 至 40（如 3 至 20）的聚烯烃多胺和聚氧亚烷基多胺。可以有利地使用胺化合物的混合物，例如通过使亚烷基二卤化物与氨反应制得的那些。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，例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺；和多亚丙基胺，例如 1,2-亚丙基二胺和二-(1,2-亚丙基)三胺。称为 PAM 的这种多胺混合物可从市场上购得。特别优选的多胺混合物是通过从 PAM 制品中蒸馏出轻馏分而得到的混合物。所得混合物称为“重”PAM 或者 HPAM，也可从市场上购得。PAM 和/或 HPAM 的性能和属性例如在美国专利 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 中有描述。

其它可用的胺化合物包括：脂环族二胺，例如 1,4-二(氨基甲基)环己烷，和杂环氮化合物，例如咪唑啉。另一类可用的胺是如美国专利 4,857,217、4,956,107、4,963,275 和 5,229,022 中公开的聚酰氨基胺和相关的酰氨基胺。

另外可用的是如在美国专利 4,102,798、4,113,639、4,116,876 和 UK 989,409 中描述的二(羟甲基)氨基甲烷 (TAM)。也可以使用树枝状、星状胺和梳型结构的胺。类似地,可以使用缩合胺,如美国专利 5,053,152 中描述的。采用例如在美国专利 4,234,435 和 5,229,022 以及 EP-A-208,560 中描述的常规技术,使所述官能化的聚合物与所述胺化合物反应。

一种优选的分散剂组合物是包含至少一种聚烯基琥珀酰亚胺的组合物,该聚烯基琥珀酰亚胺是聚烯基取代的琥珀酸酐(例如 PIBSA)与多胺(PAM)的反应产物,其偶联比为约 0.65 至约 1.25,优选约 0.8 至约 1.1,最优选约 0.9 至约 1。在本文中,“偶联比”可以定义为 PIBSA 中的琥珀酰基的数目与多胺反应物中的伯胺基数目的比例。

另一类高分子量无灰分散剂包括曼尼希碱缩合产物。一般地,这些产物通过将约 1 摩尔的长链烷基取代的单羟基或多羟基苯与约 1 至 2.5 摩尔的羰基化合物(如甲醛和低聚甲醛)和约 0.5 至 2 摩尔的多亚烷基多胺缩合而制得,例如美国专利 3,442,808 中所述。这种曼尼希碱缩合产物可以包含金属茂催化聚合的聚合物产物作为苯基上的取代基,或者可以用类似于美国专利 3,442,808 中所述的方式与含有在琥珀酸酐上被取代的这种聚合物的化合物反应。采用金属茂催化剂体系合成的官能化和/或衍生化的烯烃聚合物的实例描述在上文所述的出版物中。

本发明的分散剂优选是非聚合的(例如单琥珀酰亚胺或双琥珀酰亚胺)。

分散剂,特别是低分子量的分散剂,可以任选被硼化。这种分散剂可以通过常规方法硼化,如美国专利 3,087,936、3,254,025 和 5,430,105 中一般教导的。分散剂的硼化容易通过用硼化合物(例如氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸的酯)处理含酰基氮的分散剂而实现,并且硼化合物的量足以为每摩尔酰化的氮组合物提供约 0.1 至约 20 原子比例的硼。硼化分散剂可以用来为本发明的润滑油组合物提供必需量的硼的全部或部分。

已经发现,相对于由常规聚异丁烯得到的相应分散剂,由高反应性聚异丁烯得到的分散剂为润滑油组合物提供了磨损可靠性。该磨损可靠性在

含灰分抗磨剂（例如 ZDDP）含量降低的润滑剂中特别重要。因而，在一个优选的实施方案中，用于本发明润滑油组合物中的至少一种分散剂衍生自高反应性的聚异丁烯。

非分散剂/清净剂的硼源通过使硼化合物与油溶性或油分散性的添加剂或化合物反应而制得。硼化合物包括氧化硼，氧化硼水合物，三氧化硼，三氟化硼，三溴化硼，三氯化硼，含硼的酸，例如烷基或芳基取代的硼酸、硼酸、四硼酸和偏硼酸，氢化硼，硼酰胺以及含硼的酸的各种酯。合适的“非分散剂硼源”可以包含任何油溶性的含硼化合物，但是优选包含一种或多种已知使润滑油组合物具有增强性能的含硼添加剂。这种含硼添加剂包括例如硼化分散剂 VI 改进剂，硼酸的碱金属、混合的碱金属或碱土金属盐，硼化的高碱性金属清净剂，硼化的环氧化物，硼酸酯以及硼酸酰胺。

硼酸的碱金属和碱土金属盐一般是水合的微粒硼酸金属盐，它们是本领域已知的。硼酸的碱金属盐包括混合的碱金属和碱土金属盐。这些硼酸金属盐可从市场上购得。描述合适的硼酸的碱金属和碱土金属盐及其制备方法的代表性专利包括美国专利 3,997,454、3,819,521、3,853,772、3,907,601、3,997,454、4,089,790。

硼化的胺可以通过使一种或多种上述硼化合物与一种或多种脂肪胺（例如具有 4 至 18 个碳原子的胺）反应而制得。硼化的胺可以通过使胺与硼化合物在 50 至 300℃、优选 100 至 250℃ 的温度、以 3:1 至 1:3 的胺当量与硼化合物当量的比率反应而制得。

硼化的脂肪环氧化物一般是一种或多种上述硼化合物与至少一种环氧化物的反应产物。该环氧化物一般是具有 8 至 30 个、优选 10 至 24 个、更优选 12 至 20 个碳原子的脂族环氧化物。适用的脂族环氧化物的例子包括庚基环氧化物和辛基环氧化物。也可以使用环氧化物的混合物，例如具有 14 至 16 个碳原子的环氧化物与具有 14 至 18 个碳原子的环氧化物的市售混合物。该硼化脂肪环氧化物通常是已知的，并且描述于美国专利 4,584,115 中。

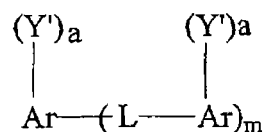
硼酸酯可以通过使一种或多种上述硼化合物与一种或多种具有合适亲

油性的醇反应而制得。通常，所述醇包含 6 至 30 个、或 8 至 24 个碳原子。这种硼酸酯的制备方法是本领域已知的。

所述硼酸酯可以是硼化的磷脂。这种化合物及其制备方法描述于 EP-A-0684298 中。硼化高碱性金属清净剂是本领域已知的，其中硼酸根部分或全部取代了核心的碳酸根。

可以在本发明的组合物中混入另外的添加剂，以使其满足特定的性能要求。可以包含在本发明润滑油组合物中的添加剂的实例是金属锈蚀抑制剂、粘度指数改进剂、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、摩擦改性剂、消泡剂、抗磨剂和倾点下降剂。以下进一步详细讨论其中的一些。

除了上述分散剂以外，润滑油组合物，特别是用于 HDD 发动机的润滑油组合物，优选包含对于烟炱的分散有效的添加剂。Bera 等人的美国公开的专利申请 2006/0189492 A1 公开了酰化剂与低聚物的某些反应产物，其具有下述结构：



其中各 Ar 独立地表示芳族残基，其具有 0 至 3 个选自烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟基烷基、酰氧基、酰氧基烷基、芳氧基、芳氧基烷基、卤素及其组合的取代基；各 L 独立地是含碳碳单键或连接基团的连接残基；各 Y' 独立地是式 $Z(\text{O}(\text{CR}'_2)_n)_y\text{X}$ 的残基，其中 X 选自 $(\text{CR}'_2)_z$ 、O 和 S；R 和 R' 各自独立地选自 H、 C_1 至 C_6 烷基和芳基；z 是 1 至 10；当 X 是 $(\text{CR}'_2)_z$ 时 n 为 0 至 10，当 X 是 O 或 S 时 n 为 2 至 10；y 是 1 至 30；Z 是 H、酰基、烷基或芳基；各 a 独立地为 0 至 3，至少一个 Ar 残基带有至少一个其中 Z 不是 H 的基团 Y；m 是 1 至 100。这种化合物被描述作为可用的烟炱分散剂（也见美国专利 6,495,496 和 6,750,183，以及美国专利申请 11/672,660）。

还可以包含与最终油中的其它成分相容的摩擦改性剂和燃料经济性试剂。上述物质的实例包括高级脂肪酸的甘油基单酯，如单油酸甘油酯；长

链多羧酸与二醇的酯，如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯；噁唑啉化合物；以及烷氧基化的烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺，如乙氧基化的牛油胺和乙氧基化的牛油醚胺。

其它已知的摩擦改性剂包括油溶性有机钼化合物。这种有机钼摩擦改性剂还为润滑油组合物提供了抗氧化性和耐磨性。所述油溶性有机钼化合物的实例包括二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等以及它们的混和物。特别优选二硫代氨基甲酸钼、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，所述钼化合物可以是酸性钼化合物。这些化合物将与按 ASTM 试验 D-664 或 D-2896 滴定方法测定碱性氮化合物反应，并且通常是六价的。其中包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾以及其它碱金属的钼酸盐和其它钼盐，如钼酸氢钠、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。

可用于本发明组合物中的钼化合物包括式 $\text{Mo}(\text{ROCS}_2)_4$ 和 $\text{Mo}(\text{RSCS}_2)_4$ 的有机钼化合物，其中 R 是选自由烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基组成的组的有机基团，一般具有 1 至 30 个碳原子，优选 2 至 12 个碳原子，最优选具有 2 至 12 个碳原子的烷基。尤其优选钼的二烷基二硫代氨基甲酸盐。

可用于本发明润滑组合物中的另一类有机钼化合物为三核钼化合物，特别是式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些及其混合物，其中 L 为独立选择的配体，具有其碳原子数足以使该化合物在油中可溶或可分散的有机基团，n 为 1 至 4，k 为 4 至 7，Q 选自中性给电子化合物，如水、胺、醇、膦和醚，z 为 0 至 5 并且包括非化学计量的值。在所有配体有机基团中应当存在总共至少 21 个碳原子，例如至少 25 个、至少 30 个或至少 35 个碳原子。

除了提供减小摩擦的性能以外，上述钼化合物还提供抗磨性，因此已经将钼化合物用在用减少量的 ZDDP 配制的润滑油组合物中。当用在这种磷减少的润滑油组合物中时，钼化合物的用量引入约 10 至约 1000ppm、例如 10 至约 350ppm、或 10 至约 100ppm 的钼（按钼原子测定）。

通过将充当粘度改性剂 (VM) 或者粘度指数改进剂 (VII) 的某些聚合物材料混入基础油中, 增大或者提高了基础油的粘度指数。一般地, 可用作粘度改性剂的聚合物材料是数均分子量 (M_n) 为约 5,000 至约 250,000、优选约 15,000 至约 200,000、更优选约 20,000 至约 150,000 的那些。这些粘度改性剂可以用接枝材料 (例如马来酸酐) 接枝, 所述经过接枝的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应, 以形成多官能粘度改性剂 (分散剂-粘度改性剂)。聚合物分子量, 特别是 $\overline{M}_n$, 可以通过各种已知技术确定。一种方便的方法是凝胶渗透色谱法 (GPC), 其额外地提供了分子量分布信息 (参见 W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, 纽约, 1979)。另一种可用于确定分子量、特别是较低分子量聚合物的方法是蒸汽压渗透法 (参见例如 ASTM D3592)。

已经发现, 相对于例如烯烃共聚物粘度改性剂, 可用作粘度改性剂的一类二嵌段共聚物提供了磨损可靠性。该磨损可靠性在含灰分抗磨剂 (例如 ZDDP) 含量降低的润滑剂中特别重要。因而, 在一种优选的实施方案中, 用于本发明润滑油组合物中的至少一种粘度改性剂是直链二嵌段共聚物, 其包含主要源自、优选最主要源自乙烯基芳烃单体的一个嵌段, 以及主要源自、优选最主要源自二烯单体的一个嵌段。可用的乙烯基芳烃单体包括含有 8 至约 16 个碳原子的那些, 如芳基取代的苯乙烯、烷氧基取代的苯乙烯、乙烯基萘、烷基取代的乙烯基萘等。二烯或二烯烃含有两个双键, 其通常以 1,3-关系处于共轭状态。含有多于两个的双键的烯烃有时称作多烯, 也被认为在本文所用的“二烯”定义内。可用的二烯包括含有 4 至约 12 个碳原子、优选 8 至约 16 个碳原子的那些, 如 1,3-丁二烯、异戊二烯、间戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯, 优选 1,3-丁二烯和异戊二烯。

如本文在聚合物嵌段组成方面所用的“最主要”是指作为聚合物嵌段中基本组分的特定单体或单体种类以该嵌段的至少 85 重量% 的量存在。

由二烯烃制成的聚合物将含有烯式不饱和性, 并且优选将这种聚合物

氢化。当将聚合物氢化时，可以采用任何现有技术中已知的技术来实现氢化。例如，可以用例如美国专利 3,113,986 和 3,700,633 中教导的方法实现氢化，以使烯式和芳族不饱和性都得到转化（饱和），或者如例如美国专利 3,634,595、3,670,054、3,700,633 和 Re 27,145 中教导，可以选择性地实现氢化，以使相当大部分的烯式不饱和性得到转化，而很少或没有芳族不饱和性被转化。这些方法中的任一种也可以用于将仅含有烯式不饱和性而没有芳族不饱和性的聚合物氢化。

嵌段共聚物可以包括具有不同分子量和/或不同乙烯基芳族化合物含量的上述直链二嵌段聚合物的混合物，以及具有不同分子量和/或不同乙烯基芳族化合物含量的直链嵌段共聚物的混合物。根据当用于生产配制的发动机油时希望产物具有的流变学性能，两种或更多种不同聚合物的使用可能比单一聚合物优选。市售苯乙烯/氢化的异戊二烯直链二嵌段共聚物的实例包括可获自 Infineum USA L.P. 和 Infineum UK Ltd. 的 Infineum SV140TM、Infineum SV150TM 和 Infineum SV160TM；可获自 The Lubrizol Corporation 的 Lubrizol® 7318；以及可获自 Septon Company of America (Kuraray Group) 的 Septon 1001TM 和 Septon 1020TM。适合的苯乙烯/1,3-丁二烯氢化的嵌段共聚物是 BASF 以商品名 GlissoviscalTM 出售的。

另外称为润滑油流动改进剂 (LOFI) 的倾点下降剂 (PPD) 可降低温度。与 VM 相比，LOFI 一般具有较低的数均分子量。与 VM 类似，LOFI 可以被接枝材料（例如马来酸酐）接枝，并且可以使所述经接枝的材料与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应，以形成多官能添加剂。

在本发明中，可能有必要包含保持掺混物的粘度稳定性的添加剂。例如，尽管含有极性基团的添加剂在预混阶段中实现了适当低的粘度，但是已经观察到长期储存时一些组合物的粘度增加。有效控制这种粘度增加的添加剂包括通过与在前文所述无灰分散剂制备中所用的一元羧酸或二元羧酸或酸酐反应而官能化的长链烃。在另一优选实施方案中，本发明的润滑油组合物包含有效量的通过与一元羧酸或二元羧酸或酸酐反应而官能化的长链烃。

当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时，每一添加剂通常以使得该添加剂能够提供其期望功用的量混入基础油中。当用于曲轴箱润滑剂中时，这些添加剂的代表性有效量列举如下。除了金属清净剂的值，所列举的所有值均表示为活性成分（A.I.）质量百分比。

添加剂	质量%（宽范围）	质量%（优选范围）
分散剂	0.1 至 20	1 至 8
金属清净剂	0.1 至 15	0.2 至 9
腐蚀抑制剂	0 至 5	0 至 1.5
二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1 至 6	0.1 至 4
抗氧化剂	0 至 5	0.01 至 2.5
倾点下降剂	0.01 至 5	0.01 至 1.5
消泡剂	0 至 5	0.001 至 0.15
补充的抗磨剂	0 至 1.0	0 至 0.5
摩擦改性剂	0 至 5	0 至 1.5
粘度改性剂	0.01 至 10	0.25 至 3
基础油	余量	余量

优选地，全配制润滑油组合物（润滑粘性的油加所有的添加剂）的 Noack 挥发度不大于 20 质量%，例如不大于 15 质量%，优选不大于 13 质量%。

尽管并非必要，但可能理想的是制备一种或多种含有添加剂的添加剂浓缩物（浓缩物有时称作添加剂套装），由此可以将几种添加剂同时加入油中，以形成所述润滑油组合物。

最终组合物可以采用 5 至 25 质量%、优选 5 至 22 质量%、通常为 10 至 20 质量%的浓缩物，余量是润滑粘性的油。

本文中所用术语磷含量、硼含量、钼含量、镁含量、钙含量等是指按 ASTM D5185 测定的含量；硫酸化灰分含量是指按 ASTM D874 测定的含

量。

参照以下实施例将进一步理解本发明，其中除非另作说明，所有的份是质量份，并且下面实施例包括本发明的优选实施方案。

实施例

按 API CJ-4 和 CI-4 规范（1.0 质量 % SASH，0.4 质量 % 硫和 0.12 质量 % 磷），在 4 cSt.和 6 cSt. III 类基础油的掺混物中配制 SAE 5W40 级润滑剂，其包含基础油、分散剂（硼化分散剂和非硼化分散剂的组合）、清净剂（苯酚钙、磺酸钙和磺酸镁清净剂的组合）、ZDDP、烟炱分散剂、无灰无硫的酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的组合（共 0.7 质量 %）、二硫代氨基甲酸钼化合物、粘度改性剂、倾点下降剂和 1 质量 % Mn 为 950 的聚丁烯（PIB）。所得油的硼含量为 65 ppm，镁含量为 1156 ppm，钼含量为 44 ppm，TBN 为 9.9，并且高碱性清净剂所产生的 TBN 的 79 %（该组合物 TBN 的 52 %）由高碱性镁清净剂提供。

在 Cummins ISB 发动机测试（一种用于 API CJ-4/CI-4 规范的测试 HDD 润滑剂的发动机测试）中测量使用以上润滑剂后的气阀机构的磨损。ISB 发动机测试包括两个阶段。阶段 1 是运行 100 小时以在油中产生烟炱。阶段 2 是 250 小时循环部分，用于在短的突然加速中对发动机产生重负荷。测试结束时，测量气阀机构部件的磨损，记为按毫克计的挺杆重量损失和按微米计的凸轮轴凸起部分的磨损量。

作为示例的油的结果示于表 2 中。

表 2

油	油 1	通过限度
等级	5W40	
挺杆重量损失（mg）	85	最大 100
凸轮轴凸起部分的磨损量（μm）	43	最大 55

如所示，用全部 III 类基础油配制并且磷含量少于 1200 ppm 的油 1，5W40 级润滑剂，能够满足 API CJ-4/CI-4 规范的磨损性能要求。

本文所述的所有专利、论文和其它材料的公开内容都通过引用全部结合于本说明书中。

所述“包含”、“含有”、“包括”多种所限组分的组合物应被解释为包括通过混合所限的多种所限组分而形成的组合物。前面说明书已经描述了本发明的原理、优选实施方案和操作模式。但是，申请人所递交的发明不应视为限于这些公开的特定实施方案，因而所公开的实施方案只是说明性而非限定性的。本领域技术人员在不脱离本发明实质的情况下可以加以改变。