



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103097497 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201180031541. 5

C10M 129/76(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 21

C10N 30/06(2006. 01)

C10N 40/25(2006. 01)

(30) 优先权数据

10251150. 8 2010. 06. 25 EP

(56) 对比文件

CN 101517050 B, 2009. 08. 26,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 25

审查员 张建国

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/000934 2011. 06. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/161406 EN 2011. 12. 29

(73) 专利权人 卡斯特罗尔有限公司

地址 英国威尔特郡

(72) 发明人 I. S. 阿当斯 R. 阿利 J. P. 戴维斯

K. R. 韦斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 韦欣华 李进

(51) Int. Cl.

C10L 1/19(2006. 01)

C10L 10/08(2006. 01)

权利要求书3页 说明书29页

(54) 发明名称

用途和组合物

(57) 摘要

至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯或其衍生物用途,其用作非水性润滑剂组合物和/或燃料组合物中的抗磨添加剂和/或摩擦改进剂。另外,用于内燃机的非水性润滑剂组合物和燃料组合物,其包含至少一种添加剂,该添加剂是至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯或其衍生物。

1. 至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯或其衍生物的用途,其用作非水性润滑剂组合物和/或燃料组合物中的抗磨添加剂和/或摩擦改进剂。

2. 权利要求1所要求的用途,其中该润滑剂组合物被用于润滑内燃机。

3. 权利要求2所要求的用途,其中将该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯或其衍生物提供到用于运行内燃机的液体燃料组合物中,并且至少一部分所述甘油酯在所述发动机的运行过程中进入到所述润滑油组合物中。

4. 前述权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该羟基多羧酸具有至少一个羟基,该羟基处于相对于羧基部分的 $\alpha$ 位置上。

5. 权利要求4所要求的用途,其中该羟基多羧酸是柠檬酸。

6. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与至少一种第二羧酸的甘油酯或其衍生物,该第二羧酸是饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有4-22个碳原子的单羧酸或多羧酸。

7. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与单不饱和的 $C_4$ - $C_{22}$ 单羧酸的甘油酯或其衍生物。

8. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与多不饱和的 $C_4$ - $C_{22}$ 单羧酸的甘油酯或其衍生物。

9. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与单不饱和或多不饱和的 $C_{18}$ 单羧酸的甘油酯或其衍生物。

10. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯是柠檬酸与单不饱和的或多不饱和的 $C_{18}$ 单羧酸的甘油酯或其衍生物。

11. 权利要求6所要求的用途,其中该单不饱和的 $C_4$ - $C_{22}$ 羧酸是直链的。

12. 权利要求6所要求的用途,其中该多不饱和的 $C_4$ - $C_{22}$ 羧酸是直链的。

13. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯是柠檬酸与油酸的甘油酯、柠檬酸与亚油酸的甘油酯或其混合物。

14. 权利要求6所要求的用途,其中该具有4-22个碳原子的羧酸是多羧酸,并且其衍生物是该多羧酸的羧酸部分的酯。

15. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羟基部分的醚。

16. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羟基部分的酯。

17. 权利要求1-3任一项所要求的用途,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羧酸部分的酯。

18. 非水性润滑剂组合物,其包含润滑粘度的油和至少一种添加剂以及大于一种的其他润滑剂添加剂,所述至少一种添加剂是至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯或其衍生物。

19. 权利要求18所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述大于一种的其他润滑剂添加剂包括至少一种含金属的去污剂或非金属去污剂。

20. 权利要求19所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述含金属的去污剂包含至少一种有机酸的至少一种金属盐,其中所述有机酸为羧酸。

21. 权利要求 20 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述羧酸为烃基取代的水杨酸或其衍生物。

22. 权利要求 20 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述羧酸为烃基取代的水杨酸或其硫化的衍生物。

23. 权利要求 20 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述金属盐的金属选自钙、镁及其组合。

24. 权利要求 21 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述金属盐的金属选自钙、镁及其组合。

25. 权利要求 22 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述金属盐的金属选自钙、镁及其组合。

26. 权利要求 18 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述大于一种的其他润滑剂添加剂包括至少一种金属或非金属分散剂。

27. 权利要求 26 所要求的非水性润滑剂组合物,其中所述分散剂是硼化的。

28. 前述权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该羟基多羧酸具有至少一个羟基,该羟基处于相对于羧基部分的  $\alpha$  位置上。

29. 权利要求 18 所要求的非水性润滑剂组合物,其中该羟基多羧酸是柠檬酸。

30. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与至少一种第二羧酸的甘油酯或其衍生物,该第二羧酸是饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有 4-22 个碳原子的单羧酸或多羧酸。

31. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与单不饱和的  $C_4-C_{22}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

32. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与多不饱和的  $C_4-C_{22}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

33. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与单不饱和或多不饱和的  $C_{18}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

34. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯是柠檬酸与单不饱和的或多不饱和的  $C_{18}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

35. 权利要求 30 所要求的非水性润滑剂组合物,其中该单不饱和的  $C_4-C_{22}$  羧酸是直链的。

36. 权利要求 30 所要求的非水性润滑剂组合物,其中该多不饱和的  $C_4-C_{22}$  羧酸是直链的。

37. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯是柠檬酸与油酸的甘油酯、柠檬酸与亚油酸的甘油酯或其混合物。

38. 权利要求 33 所要求的非水性润滑剂组合物,其中该具有 4-22 个碳原子的羧酸是多羧酸,并且其衍生物是该多羧酸的羧酸部分的酯。

39. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羟基部分的醚。

40. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羟基部分的酯。

41. 权利要求 18-27 任一项所要求的非水性润滑剂组合物,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羧酸部分的酯。

42. 用于内燃机的燃料组合物,该组合物包含液体燃料和浓度最高为 500ppm 重量的至少一种添加剂,该添加剂是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯或其衍生物。

43. 前述权利要求 42 所要求的燃料组合物,其中该羟基多羧酸具有至少一个羟基,该羟基处于相对于羧基部分的  $\alpha$  位置上。

44. 权利要求 43 所要求的燃料组合物,其中该羟基多羧酸是柠檬酸。

45. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与至少一种第二羧酸的甘油酯或其衍生物,该第二羧酸是饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有 4-22 个碳原子的单羧酸或多羧酸。

46. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与单不饱和的  $C_4-C_{22}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

47. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与多不饱和的  $C_4-C_{22}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

48. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯是至少一种羟基多羧酸与单不饱和或多不饱和的  $C_{18}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

49. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯是柠檬酸与单不饱和的或多不饱和的  $C_{18}$  单羧酸的甘油酯或其衍生物。

50. 权利要求 45 所要求的燃料组合物,其中该单不饱和的  $C_4-C_{22}$  羧酸是直链的。

51. 权利要求 45 所要求的燃料组合物,其中该多不饱和的  $C_4-C_{22}$  羧酸是直链的。

52. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯是柠檬酸与油酸的甘油酯、柠檬酸与亚油酸的甘油酯或其混合物。

53. 权利要求 45 所要求的燃料组合物,其中该具有 4-22 个碳原子的羧酸是多羧酸,并且其衍生物是该多羧酸的羧酸部分的酯。

54. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羟基部分的醚。

55. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羟基部分的酯。

56. 权利要求 42-44 任一项所要求的燃料组合物,其中该甘油酯的衍生物是该羟基多羧酸的羧酸部分的酯。

## 用途和组合物

[0001] 本发明涉及抗磨添加剂和摩擦改进剂以及它们在润滑剂组合物和燃料组合物中的用途。

[0002] 将抗磨添加剂和 / 或摩擦改进剂用于润滑剂组合物中是已知的。将抗磨添加剂和 / 或摩擦改进剂用于内燃机的燃料组合物中也是已知的。

[0003] 燃料和燃料添加剂进入到内燃机的曲轴箱润滑剂中是已知的, 例如从 C. Y. Thiel 等人的 SAE 论文 2001-01-1962 “The Fuel Additive/lubricant Interactions;...” 的摘要第 2 段。

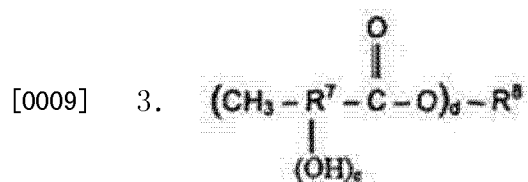
[0004] 多年来二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 已经被作为抗磨添加剂用于润滑剂组合物中。这些添加剂的一个缺点是, 当用于润滑内复合发动机时, 它们会产生灰, 该灰构成了内燃机废气排放物中的颗粒物。所以令人期望的是降低用于润滑内燃机的成灰添加剂的量。还令人期望的是降低内燃机废气排放物中的锌和 / 或磷和 / 或硫的量。因此已经进行了尝试来提供既不包含锌也不包含磷或至少它们的含量降低的抗磨添加剂和 / 或摩擦改进剂。

[0005] 美国专利 US4376711 涉及包含多羧酸的羟基取代的酯和二烷基二硫代磷酸金属盐的添加剂和润滑剂组合物。根据 US4376711, 所述的酯可以来源于多羧酸与二元醇的酯化。其中指出这样的酯可以是半酯、二酯或聚酯。其中还指出用于制备所述酯的多羧酸可以是脂肪族的饱和的或不饱和的酸, 其通常具有总共大约 24 到大约 90 个碳原子和大约 2 到大约 3 个羧酸基团, 并且在该羧酸基团之间具有至少大约 9 个直到大约 42 个碳原子。特别令人期望的结果据称是用如下制备的添加剂获得的: 将脂肪酸的二聚体 (特别是含有与多羟基化合物的共轭不饱和度的那些) 酯化来制备。US4376711 没有描述羟基多羧酸的甘油酯的用途。

[0006] 英国专利申请公开 GB-2097813-A 涉及燃料经济性促进润滑油组合物, 其包含润滑粘度的油和作为燃料经济性添加剂的 0.05-0.2 重量 % 的  $C_{16}$ - $C_{18}$  脂肪酸的甘油偏酯。该组合物用单油酸甘油酯和二油酸甘油酯来举例说明。GB-2097813-A 没有描述羟基多羧酸的甘油酯的用途。

[0007] 欧洲专利申请公开 EP-0092946-A2 涉及作为润滑剂组合物的燃料经济性添加剂的甘油酯和油溶性铜化合物。优选的酯据称是饱和的或不饱和的  $C_{16}$ - $C_{18}$  脂肪酸的甘油单 - 或二 - 酯。EP-0092946-A2 没有描述羟基多羧酸的甘油酯的用途。

[0008] 国际专利申请公开 W093/21288 涉及一种含有混合的摩擦改进剂的润滑剂组合物, 所述的摩擦改进剂是聚脂肪酸酯和烷氧基化的烃基胺的组合。该润滑剂组合物据称表现出提高的燃料经济性。所述的酯据称是下式 3 的脂肪酸的酯中的一种或其混合物:

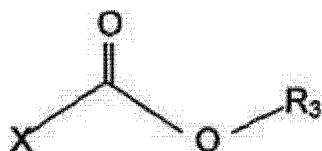


[0010] 其中 R 表示亚烷基或亚烯基 (alkenylene) 烃基, 具有 10-18 个碳原子,  $R^8$  是含有 2-5 个碳原子和 2-4 个羟基的多元醇的残基, e 是 0 或 1, 和 d 是 1、2 或 3 的整数。在更优选的实施方案中,  $R^7$  据称是含有 14-16 个碳原子的亚烷基,  $R^8$  是甘油的残基, e 是 0, 和 d 是 1 或 2。式 3 的酯的酸是单羧酸。

[0011] 美国专利 US5338470 涉及烷基化柠檬酸加合物, 其作为抗磨和摩擦改进添加剂用于燃料和润滑剂组合物。该烷基化的柠檬酸加合物据称是通过柠檬酸与烷基醇和胺的反应形成的。该反应是用  $nXRy$  来描述的, 这里 R 据称是  $C_{1-200}$  烃基或亚烃基或其混合物, 并且可以任选地包含氧、氮或硫。“X”据称是胺、醇、硫醇或金属酰胺、醇盐或硫醇盐。该金属据称优选是钠、钾或钙, 和“n”是 0.2-5.0 的数。这样的添加剂仅仅通过柠檬酸和油醇的反应来举例说明。

[0012] 国际专利申请公开 W02005/087904 (对应于 US2005/0198894) 涉及润滑剂和燃料组合物, 其含有下面的通式所表示的羟基羧酸和羟基多羧酸酯:

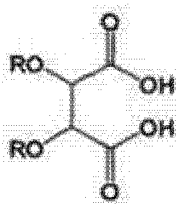
[0013]



[0014] 其中  $R_3$  选自  $C_1-C_{18}$  直链或支链烷基、 $C_1-C_{18}$  直链或支链或烯基、烷氧基烷基、羟基烷基、芳基和苄基; 和 X- 选自其中所定义的一系列结构。优选的酯据称包括柠檬酸酯、酒石酸酯、苹果酸酯、乳酸酯、扁桃酸酯、乙醇酸酯、羟基丙酸酯、羟基戊二酸酯、水杨酸酯等。三烷基柠檬酸酯和硼化的三烷基柠檬酸酯据称是特别优选的, 特别是柠檬酸三乙酯和硼化的柠檬酸三乙酯。一类特别优选的添加剂据称是这样的添加剂, 其中  $R_3$  是 1-5 个碳原子的直链或支链或烷基链, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、前述的异构体及其混合物。W02005/087904 没有描述羟基多羧酸的甘油酯的用途。

[0015] 国际专利申请公开 W02008/067259 涉及一种适于润滑内燃机的低硫、低磷、低灰润滑剂组合物, 其包含润滑粘度的油和 6-12 个碳原子的醇与下式表示的材料的缩合产物:

[0016]



[0017] 其中每个 R 独立地是 H 或烃基, 或其中 R 基团一起形成环; 和其中如果 R 是 H, 则该缩合产物任选地是通过酰化或与硼化合物反应来进一步官能化的。根据 W02008/067259, 可用于制备酒石酸酯的醇可以包含 6-12 或 6-10 或 8-10 个碳原子, 它们可以是直链的或支链的, 并且如果是支链的, 则支化可以在所述链的任何点上进行, 并且该支化可以是任何长度的。W02008/067259 没有描述羟基多羧酸的甘油酯的用途。

[0018] 国际专利申请公开 W02008/124191 涉及多元醇的一种或多种油溶性脂肪酸酯在具有基础油的润滑油组合物中的用途, 该基础油包含主要量的气液化 (GTL) 来源的基础

油。多元醇据称包括二醇、三醇等。其中声称该多元醇的酯是具有 12-24 个碳原子的羧酸的那些。根据 W02008/124191, 优选该脂肪酸酯是甘油的脂肪酸酯, 更优选甘油的单酯, 和最优该酯是单十八烷酸甘油酯。W02008/124191 没有描述羟基多羧酸的甘油酯的用途。

[0019] 国际专利申请公开 W02008/147701 涉及一种润滑组合物, 其适于润滑铝合金或铝复合材料表面, 包含润滑粘度的油和无灰的抗磨剂, 其在一个实施方案中据称包括衍生自羟基羧酸的化合物。根据 W02008/147701, 在一个实施方案中, 该无灰的抗磨剂据称衍生自下面的至少一种: 羟基羧酸二酯、羟基羧酸二酰胺、羟基羧酸二酰亚胺、羟基羧酸酯酰胺、羟基羧酸酯酰亚胺和羟基羧酸酰亚胺酰胺。合适的羟基羧酸的例子据称包括柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、草酸、乙醇酸、羟基丙酸、羟基戊二酸或其混合物。根据 W02008/147701, 该无灰抗磨剂是用其中所定义的式 (1a) 和 / 或 (1b) 的化合物来表示的。其中据称式 (1a) 和 / 或 (1b) 的二酯、二酰胺、二酰亚胺、酯-酰胺、酯-酰亚胺、酰亚胺-酰胺化合物可以如下来制备: 任选地在已知的酯化催化剂的存在下, 使二羧酸 (例如酒石酸) 与胺或醇反应。羟基羧酸的衍生物据称包括酰亚胺、二酯、二酰胺、二酰亚胺 (可用于四元酸和更高级的酸)、酯-酰胺、酯-酰亚胺 (可用于三元酸和更高级的酸, 例如柠檬酸) 和酰亚胺-酰胺 (可用于三元酸和更高级的酸, 例如柠檬酸)。合适的支链醇的例子据称包括 2-乙基己醇, 异十三烷醇, Guerbet 醇或其混合物。一元醇的例子据称包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、十九醇、二十醇或其混合物。它还声称该醇包括一元醇或多元醇。合适的多元醇的例子据称包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己醇、甘油、山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、淀粉、葡萄糖、蔗糖、甲基配糖或其混合物。在 W02008/147701 中还声称在一个实施方案中, 该多元醇是与一元醇一起用于混合物中的。据称, 典型地, 在这样的组合中, 一元醇占混合物的至少 60mol%, 或至少 90mol%。酒石酸二-2-乙基己基酯是实施例中举例说明的唯一无灰抗磨剂。

[0020] 国际专利申请公开 W02009/101276 涉及一种用于四冲程发动机的低灰含量的润滑剂组合物, 其据称包含至少一种式  $R(OH)_m, (COOR'(OH)_p)_n$  的羟基化酯和其他的组分, 其中  $m$  是 0-8、优选 1-4 的整数,  $n$  是 1-8、优选 1-4 的整数, 和  $p$  是 0-8、优选 1-4 的整数, 其中  $p+m$  之和必须大于 0,  $R$  和  $R'$  独立地表示直链的或支链的、饱和的或不饱和的烷基 (任选地用一种或多种芳基取代, 并且包括 1-30 个碳原子) 或其硼化衍生物。据称该羟基化酯可以选自获自甘油的单酯或二酯, 如甘油单油酸酯、硬脂酸甘油酯或异硬脂酸甘油酯和它们的硼化衍生物。还声称羟基化酯可以选自柠檬酸酯、酒石酸酯、苹果酸酯、乳酸酯、扁桃酸酯、乙醇酸酯、羟基丙酸酯、羟基戊二酸酯或它们的硼化衍生物。该组合物仅仅用柠檬酸三乙酯和单硬脂酸甘油酯来举例说明。在 W02009/101276 的表 3 中, 包含 0.99% 的柠檬酸三乙酯的润滑剂组合物 (B') 的 Cameron Plint 燃料经济性据称是 2.02%, 与之相比, 不包括柠檬酸三乙酯的润滑剂 (A') 是 1.75%。在 W02009/101276 的表 5 中, 包含 1.00% 柠檬酸三乙酯的润滑剂组合物 (H) 的 Cameron Plint 燃料经济性据称是 2.04%, M 111 FE 燃料经济性是 2.50%, 而据称无柠檬酸三乙酯的润滑剂 F 的相应数据分别是 1.78% 和 1.90%。

[0021] 仍然需要一种可选择的表现出抗磨和 / 或摩擦改进剂性能的组合物, 例如用于非水性润滑剂组合物中和 / 或用于内燃机燃料组合物中。

[0022] 因此, 根据本发明, 提供一种非水性润滑剂组合物, 其包含主要量的润滑粘度的油

和少量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）和大于一种的其他润滑剂添加剂。

[0023] 合适地，该润滑剂组合物可以用于润滑内燃机，例如作为曲轴箱润滑剂。

[0024] 同样根据本发明，提供一种润滑内燃机的方法，该方法包括向发动机提供润滑粘度的油和至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）。合适地，该内燃机是用本发明的润滑剂组合物来润滑的，例如作为曲轴箱润滑剂。另外或可选择地，该甘油酯可以提供在用于运行内燃机的液体燃料组合物中，至少一部分的该甘油酯在发动机运行过程中进入到该油组合物中。

[0025] 同样根据本发明，提供一种改进润滑粘度的油的抗磨和 / 或摩擦性的方法，该方法包括将所述的油与有效量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）进行混合。

[0026] 同样根据本发明，提供一种制备非水性润滑剂组合物的方法，该方法包括将润滑粘度的油与有效量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）连同大于一种的其他润滑剂添加剂进行混合。

[0027] 同样根据本发明，提供一种用于非水性润滑剂组合物的添加剂浓缩物，其包含至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）和大于一种的其他润滑剂添加剂。该添加剂浓缩物可以用于本发明的改进润滑粘度的油的抗磨和 / 或摩擦性能的方法中。该添加剂浓缩物可以用于制备本发明的润滑剂组合物的方法中。

[0028] 根据本发明的另一实施方案，提供一种用于内燃机的燃料组合物，该组合物包含主要量的液体燃料和浓度高达 500ppm 重量的少量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）。

[0029] 同样根据本发明，提供一种改进液体燃料的抗磨和 / 或摩擦性能的方法，该方法包括将所述的液体燃料与有效量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）和任选的至少一种其他的燃料添加剂进行混合。

[0030] 同样根据本发明，提供一种制备用于内燃机用燃料组合物的方法，该方法包括将液体燃料与有效量的浓度高达 500ppm 重量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）进行混合。

[0031] 同样根据本发明，提供一种用于内燃机的燃料组合物的添加剂浓缩物，该组合物包含至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物）和大于一种其他的燃料添加剂。该添加剂浓缩物可以用于本发明的改进液体燃料的抗磨和 / 或摩擦性能的方法中。该添加剂浓缩物可以用于本发明的制备燃料组合物的方法中。

[0032] 根据本发明又一方面，提供一种运行内燃机的方法，该方法包含向发动机供给液体燃料、润滑粘度的油和至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物），该甘油酯添加剂是以与液体燃料和 / 或润滑粘度的油的混合物来供给的。

[0033] 本发明通过将至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯，或其衍生物用作抗磨添加剂和 / 或摩擦改进剂，而解决了上述的技术问题。该用途可以是在本发明的

任一项实施方案中,其包括:非水性润滑剂组合物,润滑内燃机的方法,改进润滑粘度的油的抗磨和/或摩擦性能的方法,制备非水性润滑剂组合物的方法,用于非水性润滑剂组合物的添加剂浓缩物,燃料组合物(例如用于内燃机),改进液体燃料的抗磨和或摩擦性能的方法,制备用于内燃机的燃料组合物的方法,用于内燃机用燃料组合物的添加剂浓缩物和运行内燃机的方法。

[0034] 在具体的方面,本发明提供至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物的使用,其用作非水性润滑剂组合物和/或燃料组合物中的抗磨添加剂和/或摩擦改进剂。

[0035] 优选该羟基多羧酸具有至少一个羟基或其衍生物(例如醚或酯),其处于相对于羧基部分的 $\alpha$ 位置上。

[0036] 每个羟基多羧酸可以独立地具有4-22个碳原子,例如4-15个碳原子。该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物可以合适地具有16-80个碳原子。甘油酯中的碳原子数会影响它在润滑粘度的油和/或在液体燃料中的溶解性。

[0037] 油溶性是指该甘油酯能够以适于摩擦改进和/或抗磨改进的量溶解于润滑粘度的油和/或液体燃料中,例如在润滑粘度的油中以至少200ppm重量的量和/或在液体燃料中以至少10ppm重量的量。该溶解性可以在环境温度例如20℃下测量。该溶解度可以在大气压力下测量。

[0038] 合适的羟基多羧酸包括:

[0039] - 柠檬酸(有时候也称作3-羧基-3-羟基戊二酸;2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸;或3-羟基戊二酸-3-羧酸);

[0040] - 酒石酸(有时候也称作2,3-二羟基丁二酸;或2,3-二羟基琥珀酸);

[0041] - 苹果酸(有时候也称作羟基丁二酸);

[0042] - 单羟基均苯三甲酸;和

[0043] - 氢化单羟基均苯三甲酸(有时候也称作1,3,5-三羧基,2-羟基环己烷)。

[0044] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物可以是二-或三-甘油酯,其是至少一种羟基多羧酸与至少一种第二羧酸的甘油酯或其衍生物,该第二羧酸是饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有4-22个碳原子的单羧酸或多羧酸。

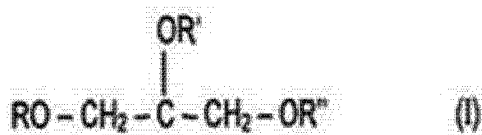
[0045] 该第二羧酸可以是饱和的、单不饱和的或多不饱和的。合适地,该第二羧酸是不饱和的。该第二羧酸可以是支链的或直链的。该第二羧酸可以是单羧酸或多羧酸。如果该第二羧酸是多羧酸,则该甘油酯的衍生物可以是该第二羧酸基团的酯。

[0046] 合适的饱和的第二羧酸包括己酸,辛酸,癸酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸和花生酸(arachidic acid)。合适的不饱和的第二羧酸包括油酸,亚油酸,亚麻酸,肉豆蔻油酸,棕榈油酸,十六碳烯酸(sapienic acid),芥酸(也称作顺-13-二十二烯酸)和巴西烯酸(brassicidic acid)。

[0047] 优选,该甘油酯是柠檬酸和油酸的甘油酯,柠檬酸和亚油酸的甘油酯或其混合物。

[0048] 该至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物可以用下面的通式(I)表示:

[0049]



[0050] 其中 RO、OR' 和 OR'' 独立的表示：

[0051] -OH；

[0052] 饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有 4-22 个碳原子的单羧基或多羧基或其醚或酯；

[0053] 羟基多羧酸部分或其醚和 / 或酯；

[0054] 前提是 RO、OR' 和 OR'' 中至少之一是羟基多羧酸部分或其醚和 / 或酯。

[0055] 优选在式 (I) 中 RO、OR' 和 OR'' 中至少之一是羟基多羧酸部分或其醚和 / 或酯，并且 RO、OR' 和 OR'' 中至少之一是饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有 4-22 个碳原子的单羧基或多羧基或其酯。

[0056] 优选在式 (I) 中该羟基多羧酸部分具有至少一个处于相对于羧基部分的  $\alpha$  位置上的羟基或其衍生物（例如醚或酯）。

[0057] 在式 (I) 中，每个羟基多羧酸部分可以独立的具有 4-22 个碳原子。在式 (I) 中该羟基多羧酸部分可以衍生自酸，包括例如柠檬酸、酒石酸、苹果酸、单羟基均苯三甲酸和氢化单羟基均苯三甲酸。

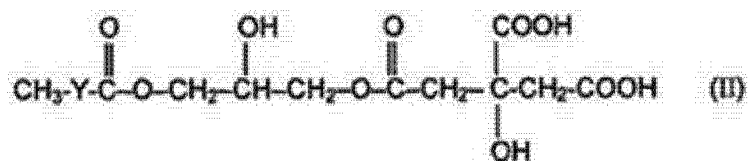
[0058] 在式 (I) 中，当存在时，每个饱和的、支链的或直链的具有 4-22 个碳原子的单羧基或多羧基或其酯可以衍生自饱和的羧酸或它们的卤化等价物。合适的饱和的羧酸包括例如己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和花生酸。在式 (I) 中，当存在时，每个单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有 4-22 个碳原子的单羧基或多羧基或其酯可以衍生自不饱和的羧酸或它们的卤化等价物。合适的单不饱和酸包括例如油酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、十六碳烯酸、芥酸和巴西烯酸。合适的多不饱和酸包括例如亚油酸和亚麻酸。

[0059] 该甘油酯可以是至少一种羟基多羧酸与饱和的  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$  多羧酸的甘油酯，或其衍生物。该多羧酸可以是支链的或直链的。该甘油酯可以是至少一种羟基多羧酸与单不饱和的或多不饱和的  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$  多羧酸的甘油酯，或其衍生物。该多羧酸可以是支链的或直链的。该甘油酯可以是至少一种羟基多羧酸与饱和的  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$  单羧酸的甘油酯，或其衍生物。该单羧酸可以是支链的或直链的。合适的饱和的  $\text{C}_{16}$  单羧酸包括棕榈酸。合适的饱和的  $\text{C}_{18}$  单羧酸包括硬脂酸。该甘油酯可以是至少一种羟基多羧酸与单不饱和的或多不饱和的  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$  单羧酸的甘油酯，或其衍生物。该不饱和的单羧酸可以是支链的或直链的。该甘油酯可以是至少一种羟基多羧酸与不饱和的  $\text{C}_{18}$  单羧酸的甘油酯，或其衍生物。该单羧酸可以是支链的或直链的。合适的羟基多羧酸包括柠檬酸。该甘油酯添加剂可以是柠檬酸和不饱和的  $\text{C}_{18}$  单羧酸的甘油酯，或其衍生物。合适的饱和的  $\text{C}_{18}$  单羧酸包括油酸和亚油酸。

[0060] 该甘油酯可以是饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的单羧基或多羧基  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$  羧酸的单甘油酯的柠檬酸酯，合适的  $\text{C}_{16}$  或  $\text{C}_{18}$  羧酸例如棕榈酸、硬脂酸、油酸或亚油酸。该甘油酯可以由植物油，例如葵花籽油和 / 或棕榈油，制成的单甘油酯的柠檬酸酯。该甘油酯可以由食用油、精制葵花籽油和棕榈基础油制成的单甘油酯的柠檬酸酯。优

选该甘油酯是柠檬酸和油酸的甘油酯、柠檬酸和亚油酸的甘油酯、或其混合物。柠檬酸与油酸和 / 或亚油酸的甘油酯的一种合适的来源是 GRINSTED CITREM SP70 ( 商标名 ), 其获自 Danisco。据信 GRINSTED CITREM SP70 是由食用油、精制葵花籽油和棕榈基础油制成的单甘油酯的柠檬酸酯。还据信 GRINSTED CITREM SP70 包含具有结构式 (II) 的至少一种二甘油酯:

[0061]



[0062] 其中 -Y- 表示 C<sub>16</sub> 烃基部分, 其是单 - 或二 - 不饱和的。

[0063] 因此, 具有结构式 (II) 的二甘油酯包括柠檬酸和油酸的甘油酯以及柠檬酸和亚油酸的甘油酯。这对应于式 (I) 的结构, 其中 (i) RO 表示 18 个碳原子的羧基, 其可以衍生自油酸和 / 或亚油酸, (ii) OR' 表示羟基部分, 和 (iii) OR' 表示羟基多羧酸部分, 其可以衍生自柠檬酸。

[0064] 来自 Danisco 的 GRINSTED<sup>®</sup> CITREM N12 VEG 据信是一种中和的由食用油、全氢化棕榈基础油制成的单甘油酯的柠檬酸酯。已经发现它不是合适的, 因为它不是油溶性的。

[0065] 美国专利申请公开 US2008/0176778 的第 [0167]-[0171] 段中记述了将来自 Danisco 的 GRINSTED CITREM2-IN-1 用作羧酸阴离子表面活性剂。US2008/0176778 涉及传送带润滑剂, 其包括亲脂性化合物和乳化剂和 / 或阴离子表面活性剂的乳液 ( 标题 )。该亲脂性化合物据称包括水不溶性有机化合物 ( 包括两个或多个酯连接 ), 且在一种实施方案中据称是包括三个或多个氧原子的水不溶性有机化合物。据称在一种实施方案中, 该亲脂性化合物是酯, 其包括二 -、三 - 或多 - 元醇例如甘油, 并且该羟基的 2 个或更多个羟基各自偶合到羧酸上作为酯基 ( 第 [0033] 段 )。在第 [0167]-[0171] 段的实施例中, 测试了两种甘油三酸酯润滑剂组合物。润滑剂 A 据称包含 10wt% 的辛酸三甘油酯、癸酸三甘油酯、椰油酸三甘油酯在水中的乳液, 向其中加入阴离子表面活性剂 1.5wt% 卵磷脂 ( 在商标名 Terradrill V408 下销售, Cognis ) 和乳化剂 1.5wt% 的 20mol 乙氧基山梨聚糖单硬脂酸酯 ( 在商标名 Tween 60V 下销售, ICI )。润滑剂 B 据称包含 1.5wt% 的柠檬酸酯, 据称是用由 Danisco 在商标名 GRINSTED<sup>®</sup> CITREM2-IN-1 下销售的羧酸阴离子表面活性剂代替 Terradrill V408。根据第 [0171] 段, 包括阴离子表面活性剂的甘油三酸酯润滑剂很好的发挥了干传送带润滑剂的作用并且在将水施用到传送带之后也能有效润滑。根据 US2008/0176778 的第 [0061] 段, 其中的组合物可以包括任意的各种这样的阴离子表面活性剂, 其能够有效地提高亲脂乳液承受水在传送带上的施用的能力。在第 [0065]-[0075] 段给出了 10 类阴离子表面活性剂的例子。

[0066] 根据美国专利申请公开 US2009/0152502 的第 [0029] 段, 亲水性乳化剂 CITREM 是一种含有可食用的脂肪酸的单 - 和二甘油酯的柠檬酸酯的物质的组合物。其中还据称可食用的脂肪酸具体具有 6-24 个碳原子。

[0067] 该甘油酯可以是具有偏甘油酯的柠檬酸酯, 例如单 - 或二 - 甘油酯或其混合物, 其具有游离羟基。合适的偏甘油酯包括衍生自具有 12-18 个碳原子的脂肪酸的那些, 包括例

如衍生自椰子油脂肪酸和棕榈油脂肪酸的那些。例子包括Lamegin® ZE306、Lamegin® ZE609和Lamegin® ZE618(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)。因此该甘油酯可以是氢化牛脂脂肪酸的单甘油酯的柠檬酸酯,例如Lamegin ZE309,或二乙酰基酒石酸与氢化牛脂脂肪酸的单甘油酯的酯,例如Lamegin® DW8000,或基于葵花籽油脂肪酸单甘油酯的柠檬酸酯,例如Lamegin® ZE609 FL。这样的酯描述在例如US5770185和US2010/0087319中。

[0068] 该甘油酯的衍生物可以是至少一种羟基多羧酸部分的酯。该酯可以是该羟基多羧酸的羧酸部分的酯。该羟基多羧酸的每个羧酸部分可以独立地衍生为酯。该酯衍生物可以是烷基酯,其中该烷基部分可以具有4-22个碳原子。该烷基部分可以是烷基部分(其可以具有4-22个碳原子)。该烷基部分可以包含一种或多种杂原子例如氮和/或氧。

[0069] 该甘油酯的衍生物可以是该羟基多羧酸的羟基部分的醚或酯。如果大于一个羟基部分存在于至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯中,则每个羟基部分可以独立地衍生为醚或酯。每个醚可以是烷基醚。每个醚的烷基部分可以独立的具有1-22个碳原子,更合适地具有1-18个碳原子。每个醚的烷基部分可以独立地是烷基部分。每个醚的烷基部分可以独立地具有1-22个碳原子,更合适地具有1-18个碳原子。每个醚的烷基部分可以独立地包含一种或多种杂原子例如氮和/或氧。每个酯可以独立地是烷基酯。每个酯的烷基部分可以具有4-22个碳原子。每个酯的烷基部分可以独立地是烷基部分。每个酯的烷基部分可以独立地具有4-22个碳原子。每个酯的烷基部分可以独立地包含一种或多种杂原子例如氮和/或氧。

[0070] 如果该饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有4-22个碳原子的羧酸是多羧酸,则该甘油酯的衍生物可以是至少一种饱和的、单不饱和的或多不饱和的、支链的或直链的具有4-22个碳原子的多羧酸中的一种或多种的羧酸部分的酯(如果存在时)。每个酯可以独立地是烷基酯。每个酯的烷基部分酯可以独立地具有4-22个碳原子。该烷基部分可以是烷基部分。每个酯的烷基部分可以独立地具有4-22个碳原子。每个酯的烷基部分可以独立地包含一种或多种杂原子例如氮和/或氧。

[0071] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯和其衍生物可以通过本领域已知的方法来制造。该二-和三甘油酯可以通过脂肪的部分水解来产生单-甘油酯,随后用羟基多羧酸酯化来制造。该单-甘油酯可以通过用羟基多羧酸酯化甘油来制造。烷基醚衍生物可以由相应的烷基卤化物来制造。

[0072] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯和其衍生物的优点在于,它们不包含锌或钼,即,它们是无钼和无锌的。它们的优点还在于,它们是无硫和无磷的。通常,本发明的添加剂将具有低的挥发度。

[0073] GRINSTED CITREM SP70(商标名)的一些优点是它具有低的挥发度和具有低的毒性。

[0074] 润滑剂组合物和用于润滑剂组合物的添加剂浓缩物

[0075] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物在润滑剂组合物中的量可以是0.02-5重量%,优选0.1-2.5重量%。

[0076] 该非水性润滑剂组合物不是乳液。

[0077] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物在添加剂浓缩物中的浓度可以是当用于该润滑剂组合物中时,适于提供所需浓度的量。该添加剂浓缩

物可以以 0.5-20 重量 % 的量用于润滑剂组合物。所以,该至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物添加剂和任何其他添加剂在润滑剂浓缩物中的量可以浓于该润滑剂组合物,例如以 1:0.005-1:0.20 的倍数。

[0078] 该润滑剂组合物包含主要量的润滑粘度的油和少量的至少一种添加剂。主要量表示大于 50 重量 %,少量表示小于 50 重量 %。

[0079] 该润滑剂组合物和该润滑粘度的油可以包括基础油。基础油包括至少一种基料。润滑组合物的油可以包含这样的一种或多种添加剂,其不同于至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯。合适地,该润滑剂组合物和 / 或该润滑粘度的油包含下面量的基础油: 大于 50- 大约 99.5 重量 %,例如大约 85- 大约 95 重量 %。

[0080] 该基料可以定义为根据“ENGINE OIL LICENSING AND CERTIFICATION SYSTEM”, 2007 年 4 月,第 16 版,附录 E,表 1 所示的 API 标准 1509 的第 I、II、III、IV 和 V 组基料

[0081] 第 I、II 和 III 组的基料可以衍生自矿物油。第 I 组基料一般是通过已知的方法来制造的,包括溶剂萃取和溶剂脱蜡,或溶剂萃取和催化脱蜡。第 II 和 III 组基料一般是通过已知的方法制造的,包括催化加氢和 / 或催化加氢裂化,和催化加氢异构化。一种合适的第 I 组基料是 AP/E core150,获自 ExxonMobil。合适的第 II 组基料是 EHC50 和 EHC110,获自 ExxonMobil。合适的第 III 组基料包括例如获自 SK Lubricants 的 Yubase 4 和 Yubase 6。合适的第 V 组基料是酯基料,例如获自 Croda International plc 的 Priolube 3970。合适的第 IV 组基料包括  $\alpha$  烯烃的氢化低聚物。合适地,该低聚物可以通过自由基方法、齐格勒催化或通过阳离子 Friedel-Crafts 催化来制造。聚  $\alpha$  烯烃基料可以衍生自  $C_8$ 、 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{14}$  烯烃和其中的一种或多种的混合物。

[0082] 表 1

[0083]

| 组   | 饱和烃含量<br>(重量<br>)ASTM<br>D2007 |     | 硫含量(重量<br>)ASTM D2622<br>或 D4294 或 D4927<br>或 D3120 |   | 粘度指数 ASTM<br>D2270 |
|-----|--------------------------------|-----|-----------------------------------------------------|---|--------------------|
| I   | <90                            | 和/或 | >0.03                                               | 和 | $\geq 80$ 和 <120   |
| II  | $\geq 90$                      | 和   | $\leq 0.03$                                         | 和 | $\geq 80$ 和 <120   |
| III | $\geq 90$                      | 和   | $\leq 0.03$                                         | 和 | $\geq 120$         |
| IV  | 聚 $\alpha$ 烯烃                  |     |                                                     |   |                    |
| V   | 非 I、II、III 和 IV 组的全部基料         |     |                                                     |   |                    |

[0084] 该润滑剂组合物和该润滑粘度的油可以包含一种或多种基础油和 / 或基料,其是天然油、矿物油 (有时候称作石油来源的油或石油来源的矿物油)、非矿物油及其混合物。天然油包括矿物油、鱼油和植物油。矿物油包括石蜡油、环烷油和石蜡 - 环烷油。矿物油也可以包括来源于煤或页岩的油。

[0085] 合适的基础油和基料油可以来源于方法,如较简单或较小的分子化学结合成较大或较复杂的分子 (例如聚合、低聚、缩合、烷基化、酰化)。

[0086] 合适的基料和基础油可以来源于气变油材料、煤变油材料、生物质变油材料及其组合。

[0087] 气变油（有时候称作 GTL 材料）可以如下来获得：向气态含碳化合物应用一个或多个加工步骤：合成、化合、转换、重排、降解和其中两种或更多种的组合。GTL 来源的基料和基础油可以获自费-托合成方法，其中将包含氢气和一氧化碳混合物的合成气催化转化成烃，通常是蜡状烃，其通常被转化成低沸点材料加氢异构化和 / 或脱蜡（参见例如 W02008/124191）。

[0088] 生物质变油（有时候也称作 BTL 材料）可以由植物来源的化合物来制造，例如通过羧酸或甘油三酸酯的氢化来生产直链石蜡，随后加氢异构化来生产支链石蜡（参见例如 WO-2007-068799-A）。

[0089] 煤变油材料可以通过将煤气化来制造合成气，然后将其转化成烃来制造。

[0090] 该基础油和 / 或润滑粘度的油在 100℃ 的动态粘度是 2-100cSt，合适地是 3-50cSt 和更合适地是 3.5-25cSt。

[0091] 本发明的润滑剂组合物可以是根据 API 分类 xW-y 的多级润滑油组合物，这里 x 是 0、5、10、15 或 20，和 y 是 20、30、40、50 或 60，如 SAE J3002004 所定义的，例如 5W-20、5W-30、0W-20。该润滑剂组合物在 150℃ 的 HTHS 粘度可以是至少 2.6cP，例如是根据 ASTM D4683、CEC L-36-A-90 或 ASTM D5481 测量的。

[0092] 该润滑剂组合物在 150℃ 的 HTHS 粘度根据 ASTM D4683 可以是 1 到 <2.6cP，例如大约 1.8cP。

[0093] 该润滑剂组合物可以通过将润滑粘度的油与有效量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯，或其衍生物）以及大于一种其他的润滑剂添加剂一起混合来制备的。

[0094] 制备润滑剂组合物的方法和改进润滑粘度的油的抗磨和 / 或摩擦性能的方法包含将润滑粘度的油与有效量的至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯，或其衍生物）混合。

[0095] 该润滑粘度的油可以通过本领域已知的方法，在一个或多个步骤中与至少一种添加剂混合。该添加剂可以作为一种或多种添加剂浓缩物或部分添加剂包浓缩物（任选地包含溶剂或稀释剂）来混合。该润滑粘度的油可以通过本领域已知的方法，在一个或多个步骤中与一种或多种基础油和 / 或基料，任选地与一种或多种添加剂和 / 或部分添加剂包浓缩物混合来制备。该添加剂、添加剂浓缩物和 / 或部分添加剂包浓缩物可以通过本领域已知的方法，在一个或多个步骤中与润滑粘度的油或其组分来混合。

[0096] 其他抗磨添加剂

[0097] 该润滑剂组合物和用于润滑剂组合物的添加剂浓缩物可以进一步包含至少一种抗磨添加剂，其不同于所述的添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯，或其衍生物）。这样的其他的抗磨添加剂可以是生灰 (ash-producing) 添加剂或无灰添加剂。这样的其他的抗磨添加剂的例子包括非含磷添加剂例如硫化烯烃。这样的其他的抗磨添加剂的例子还包括含磷的抗磨添加剂。合适的无灰含磷抗磨添加剂的例子包括亚磷酸三月桂基酯和磷硫代硫酸三苯酯以及 US2005/0198894 的第 [0036] 段中所公开的那些。合适的生灰含磷抗磨添加剂的例子包括二烷基二硫代磷酸金属盐。该二烷基二硫代磷酸金属盐的合适的金属的例子包括碱金属和碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜和锌。特别合适的二烷基二硫代磷酸金属盐是二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。该 ZDDP 可以具有烃基，

该烃基独立地具有 1-18 个碳原子,合适地 2-13 个碳原子或 3-18 个碳原子,更合适地 2-12 个碳原子或 3-13 个碳原子,例如 3-8 个碳原子。合适的烃基的例子包括烷基、环烷基和烷芳基,其可以包含醚或酯连接,且其可以包含取代基,例如卤素或硝基。该烃基可以是烷基,其是直链的和 / 或支链的,并且合适地可以具有 3-8 个碳原子。特别合适的 ZDDP 具有烃基,其是仲烷基和伯烷基的混合物例如 90mol% 的仲烷基和 10mol% 的伯烷基。

[0098] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物添加剂能够减少含磷 - 和 / 或含锌 - 抗磨添加剂 (其可能是实现润滑剂组合物期望量的抗磨性能所需的) 的量。

[0099] 含磷抗磨添加剂可以以下面的浓度存在于润滑油组合物中:10-6000ppm 重量的磷,合适地 10-1000ppm 重量的磷,例如 200-1400ppm 重量的磷,或 200-800ppm 重量的磷或 200-600ppm 重量的磷。

[0100] 已经发现在该润滑剂组合物中存在至少一种羟基多羧酸的至少一种油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物会有助于抗磨添加剂 (例如二烷基二硫代磷酸锌添加剂) 的性能。这会具有降低存在于该润滑剂组合物中的金属,例如锌,的量的优点。这还会具有降低该润滑剂组合物中的含磷抗磨添加剂量的优点,这转而会在该润滑剂用于润滑内燃机时,降低废气排放物中的磷量。磷在废气排放物中的量的降低对于任何废气后处理系统会具有益处。

#### [0101] 其他摩擦改进剂

[0102] 该润滑剂组合物和用于润滑剂组合物的添加剂浓缩物可以进一步包含至少一种摩擦改进剂,其不同于添加剂 (其是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物)。这样的其他的摩擦改进剂可以是生灰添加剂或无灰添加剂。这样的其他的摩擦改进剂的例子包括脂肪酸衍生物,其包括例如脂肪酸酯、酰胺、胺和乙氧基化胺。合适的酯摩擦改进剂的例子包括甘油酯,例如单 -、二 - 和三 - 油酸酯,单 - 棕榈酸酯和单 - 肉豆蔻酸酯。一种特别合适的脂肪酸酯摩擦改进剂是单油酸甘油酯。这样的其他的摩擦改进剂的例子还可以包括钼化合物,例如有机钼化合物,二烷基氨基甲酸钼,二烷基硫代磷酸钼,二硫化钼,二烷基二硫代氨基甲酸三钼簇,非硫钼化合物等。合适的含钼化合物描述在例如 EP-1533362-A1 中例如在第 [0101]-[0117] 段。

[0103] 摩擦改进剂 (其不同于所述的添加剂,所述的添加剂是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三甘油酯,或其衍生物) 还可以包括烷氧基化烷基胺和饱和的或不饱和的脂肪酸的多元醇偏酯或这样的酯的混合物的组合,例如 W093/21288 所述的那样。

[0104] 本发明的添加剂能够作为其他的摩擦改进剂的替代物,或能够降低这样的其他的摩擦改进剂 (其可能是实现润滑剂组合物期望的摩擦性能所需的) 的量。这会具有降低存在于该润滑剂组合物中的金属,例如钼,的量的优点。

[0105] 摩擦改进剂 (其不同于所述的添加剂,所述的添加剂是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三甘油酯,或其衍生物,其是脂肪酸衍生物摩擦改进剂) 在润滑油组合物中的浓度可以是 0.01-5 重量 % 活性成分,更合适的是 0.01-1.5 重量 % 活性成分。

[0106] 含钼摩擦改进剂在润滑油组合物中的浓度可以是 10-1000ppm 重量的钼,更合适地 400-600ppm 重量。

#### [0107] 其他添加剂

[0108] 该润滑剂组合物和用于润滑剂组合物的添加剂浓缩物还可以包含其他的添加剂。这样的其他的添加剂的例子包括分散剂（金属的和非金属的），分散剂粘度改进剂，去污剂（金属和非金属），粘度指数改进剂，粘度改进剂，倾点降低剂，防锈剂，腐蚀抑制剂，抗氧化剂（有时候也称作氧化抑制剂），消泡剂（有时候也称作抗泡剂），密封溶胀剂（seal swell agent）（有时候也称作密封相容剂），极压添加剂（金属的，非金属的，含磷的，非含磷的，含硫的和非含硫的），表面活性剂，反乳化剂，抗咬合剂（anti-seizure agents），蜡改性剂，增滑剂，抗沾污剂，发色团剂和金属减活剂。

#### [0109] 分散剂

[0110] 分散剂（也称作分散剂添加剂）有助于将固体和液体污染物（例如由该润滑剂组合物在使用过程中氧化所形成的）保持在悬浮液中，由此减少例如在润滑表面上的污泥絮凝、沉淀和 / 或沉积。它们通常包含长链烃来促进油溶性，以及能够与待分散的材料相结合的极性头。合适的分散剂的例子包括油溶性聚合物烃基主链（每个具有一种或多种能够与待分散的粒子相结合的官能团）。该官能团可以是胺、醇、胺-醇、酰胺或酯基。该官能团可以通过桥连基团连接到烃基主链上。该添加剂浓缩物和 / 或润滑剂组合物中可以存在大于一种分散剂。

[0111] 合适的无灰分散剂的例子包括长链烃取代的单羧酸和多羧酸或其酸酐的油溶性盐，酯，氨基-酯，酰胺，酰亚胺和噁唑啉；长链烃的硫代羧酸盐衍生物；其上直接连接有多胺部分的长链脂肪族烃；通过长链取代酚与甲醛和聚亚烷基多胺缩合所形成的 Mannich 缩合产物；Koch 反应产物等。合适的分散剂的例子包括长链烃基取代的羧酸的衍生物，例如其中该烃基的数均分子量为最高 20000，例如 300-20000, 500-10000, 700-5000 或小于 15000。合适的分散剂的例子包括烃基取代的琥珀酸化合物例如琥珀酰亚胺、琥珀酸酯或琥珀酸酯酰胺，特别是多异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂。该分散剂可以是硼化的或非硼化的。一种合适的分散剂是 ADX222。

#### [0112] 分散剂粘度改进剂

[0113] 另外或可选择地，分散力可以通过能够提供粘度指数改进性能和分散力的聚合物化合物来提供。这样的化合物通常称作分散剂粘度改进剂添加剂或多功能粘度改进剂。合适的分散剂粘度改进剂的例子可以通过将官能部分（例如胺、醇和酰胺）化学连接到聚合物上来制备，该聚合物倾向于具有至少 15000，例如 20000-600000 的数均分子量（例如通过凝胶渗透色谱法或光散射方法所测量的）。合适的分散剂粘度改进剂和制造它们的方法的例子描述在 W099/21902、W02003/099890 和 W02006/099250 中。该添加剂浓缩物和 / 或润滑剂组合物中可以存在大于一种分散剂粘度改进剂。

#### [0114] 去污剂

[0115] 去污剂（也称作去污剂添加剂）通过帮助将细分散固体保持在该润滑剂组合物的悬浮液中，能够帮助降低例如在内燃机活塞上的高温沉积物形成，包括例如高温清漆和涂漆沉积物。去污剂也可以具有酸中和性能。可以存在无灰（即不含金属的去污剂）。含金属的去污剂包含至少一种有机酸的至少一种金属盐，其称作皂或表面活性剂。去污剂可以是过碱化的，其中该去污剂包含相对于中和所述的有机酸所需的化学计量过量的金属。该过量的金属通常呈金属碳酸盐和 / 或氢氧化物的胶体分散体形式。合适的金属的例子包括第 1 族和第 2 族的金属，更合适的是钙、镁及其组合，特别是钙。可以存在大于一种的金属。

[0116] 合适的有机酸的例子包括磺酸, 酚 (硫化的 (sulphurised) 或优选硫化的且包括例如具有大于一个羟基的酚、具有稠合的芳环的酚、已经改性的酚 (例如亚烷基桥连的酚) 以及 Mannich 基缩合的酚和水杨甙类型的酚, 其是例如通过酚和醛在碱性条件反应来生产的) 和其硫化的衍生物, 和羧酸, 包括例如芳族羧酸 (例如烃基取代的水杨酸类及其硫化的衍生物, 例如烃基取代的水杨酸及其衍生物)。可以存在大于一种类型的有机酸。

[0117] 另外或可选择地, 可以存在非金属去污剂。合适的非金属去污剂描述在例如 US7622431 中。

[0118] 该润滑剂组合物和 / 或添加剂浓缩物中可以存在大于一种的去污剂。

[0119] 粘度指数改进剂 / 粘度改进剂

[0120] 粘度指数改进剂 (也称作粘度改进剂, 粘度改进剂或 VI 改进剂) 为润滑剂组合物赋予了高温和低温可操作性, 并且有利于它在高温保持剪切稳定同时还在低温表现出可接受的粘度和流动性。

[0121] 合适的粘度改进剂的例子包括高分子量烃聚合物 (例如聚异丁烯, 乙烯和丙烯以及更高级的  $\alpha$ -烯烃的共聚物); 聚酯 (例如聚甲基丙烯酸酯类); 氢化的聚 (苯乙烯-共聚-丁二烯或异戊二烯) 聚合物和变体 (例如星型聚合物); 和酯化的聚 (苯乙烯-共聚-马来酸酐) 聚合物。油溶性粘度改性聚合物的数均分子量通常是至少 15000-1000000, 优选 20000-600000, 其是通过凝胶渗透色谱法或光散射法来测量的。

[0122] 粘度改进剂可以具有作为多功能粘度改进剂的另外的功能。可以存在大于一种的粘度指数改进剂。

[0123] 倾点降低剂

[0124] 倾点降低剂 (也称作润滑油改进剂或润滑油流动改进剂) 降低了润滑剂能够流动和倾倒的最小温度。合适的倾点降低剂的例子包括富马酸  $C_8-C_{18}$  二烷酯 / 乙酸乙烯酯共聚物、甲基丙烯酸酯, 聚丙烯酸酯, 聚芳基酰胺, 聚甲基丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸烷基酯, 富马酸乙烯基酯, 苯乙烯酯, 卤代链烷烃蜡和芳族化合物的缩合产物, 羧酸乙烯酯聚合物, 二烷基富马酸酯、脂肪酸的乙烯基酯和烯丙基乙烯基醚的三元共聚物, 蜡萘等。

[0125] 可以存在大于一种的倾点降低剂。

[0126] 防锈剂

[0127] 防锈剂通常保护润滑的金属表面抗水或其他污染物的化学腐蚀。合适的防锈剂的例子包括非离子聚氧亚烷基多元醇及其酯, 聚氧亚烷基酚, 聚氧亚烷基多元醇, 阴离子烷基磺酸, 二硫代磷酸锌, 金属酚酸盐, 碱性金属磺酸盐, 脂肪酸和胺。

[0128] 可以存在大于一种的防锈剂。

[0129] 腐蚀抑制剂

[0130] 腐蚀抑制剂 (也称作抗腐蚀剂) 减少与该润滑剂组合物接触的金属零件的降解。腐蚀抑制剂的例子包括磷硫化的 (phosphosulphurised) 烃和通过将磷硫化烃与碱土金属氧化物或氢氧化物反应所获得的产物, 非离子聚氧亚烷基多元醇及其酯, 聚氧亚烷基酚, 噻重氮, 三唑和阴离子烷基磺酸。合适的环氧化酯腐蚀抑制剂的例子描述在 US2006/0090393 中。

[0131] 可以存在大于一种的腐蚀抑制剂。

[0132] 抗氧化剂

[0133] 抗氧化剂（有时候也称作氧化抑制剂）降低了油在使用中劣化的倾向。这样的劣化的现象可以包括例如金属表面上的清漆状沉积物的产生、污泥的形成和粘度增加。ZDDP 表现出某些抗氧化剂性能。

[0134] ZDDP 之外的合适的抗氧化剂的例子包括烷基化二苯基胺，N-烷基化亚苯基二胺，苯基- $\alpha$ -萘基胺，烷基化苯基- $\alpha$ -萘基胺，二甲基喹啉，三甲基二氢喹啉和由其衍生出的低聚组合物，受阻酚（包括无灰（无金属）酚化合物和某些酚化合物的中性和碱性金属盐），芳族胺（包括烷基化和非烷基化芳族胺），硫化烷基酚及其碱金属和碱土金属盐，烷基化对苯二酚，羟基化硫代二苯基醚，亚烷基双酚，硫代丙酸酯，金属二硫代氨基甲酸盐，1,3,4-二巯基噻重氮和衍生物，油溶性铜化合物（例如二烷基硫代-或硫代-磷酸铜，合成或天然羧酸（例如  $C_8$ - $C_{18}$  脂肪酸、不饱和酸或支链羧酸）的铜盐，例如衍生自烯基琥珀酸或酸酐的碱性、中性或酸性  $Cu^I$  和 / 或  $Cu^{II}$  盐），烷基酚硫代酯的碱土金属盐（合适地具有  $C_5$ - $C_{12}$  烷基侧链），壬基酚硫化钙，异辛基苯基硫化钡，二辛基苯基胺，磷亚硫化（phosphosulphised）或亚硫化（sulphised）烃，油溶性酚盐，油溶性硫化酚盐，十二烷基酚硫化钙，磷硫化烃，硫化烃，磷酸酯，低硫过氧化物分解剂等。

[0135] 可以存在大于一种的抗氧化剂。可以存在大于一种类型的抗氧化剂。

#### [0136] 消泡剂

[0137] 消泡剂（有时候也称作抗泡剂）延迟稳定的泡沫的形成。合适的消泡剂的例子包括有机硅，有机聚合物，硅氧烷（包括聚硅氧烷和（聚）二甲基硅氧烷，苯基甲基硅氧烷），丙烯酸酯等。

[0138] 可以存在大于一种的消泡剂。

#### [0139] 密封溶胀剂

[0140] 密封溶胀剂（有时候也称作密封相容剂或弹性体相容助剂）有助于例如通过引起在流体中的反应或引起弹性体的物理变化，来溶胀弹性体密封条。合适的密封溶胀剂的例子包括长链有机酸，有机磷酸酯（盐），芳族酯，芳族烃，酯（例如邻苯二甲酸丁基苄基酯）和聚丁烯基琥珀酸酐。

[0141] 可以存在大于一种的密封溶胀剂。

#### [0142] 其他添加剂

[0143] 能够存在于该润滑剂组合物和 / 或添加剂浓缩物中的其他添加剂的例子包括极压添加剂（包括金属的、非金属的、含磷的、非含磷的、含硫的和非含硫的极压添加剂）、表面活性剂、反乳化剂、抗咬合剂（anti-seizure agent）、蜡改进剂、增滑剂、抗沾污剂、发色团剂和金属减活剂。

[0144] 一些添加剂会表现出大于一种的功能。

[0145] 反乳化剂（如果存在时）的量可以高于常规的润滑剂中，以补偿单-、二-或三-甘油酯添加剂的任何乳化效果。

#### [0146] 溶剂

[0147] 用于润滑剂组合物的添加剂浓缩物可以包含溶剂。合适的溶剂的例子包括高芳族低粘度基料，例如 100N、60N 和 100SP 的基料。

[0148] 表 2 给出了在该润滑剂组合物中代表性的合适的和更合适的独立地添加剂量（如果存在）。在表 2 中浓度是以活性添加剂化合物的重量表示的，其独立于任何的溶剂或稀释

剂。

[0149] 可以存在大于一种的每个类型的添加剂。在每个类型的添加剂中,可以存在大于一种的该类型的添加剂。可以存在每类添加剂的大于一种的添加剂。添加剂可以合适地由制造商和供应商以在溶剂或稀释剂中的形式来提供。

[0150] 表 2

[0151]

| 添加剂类型                                     | 润滑剂组合物              |                      |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------|
|                                           | 合适的量(活性物), 如果存在(重量) | 更合适的量(活性物), 如果存在(重量) |
| 至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯, 或其衍生物           | 0.02-5%             | 0.1-2.5%             |
| 含磷的抗磨添加剂                                  | 对应于 10-6000ppm P    | 对应于 10-1000ppm P     |
| 含钼的抗磨添加剂                                  | 对应于 10-1000ppm Mo   | 对应于 40-600ppm Mo     |
| 含硼的抗磨添加剂                                  | 对应于 10-250ppm B     | 对应于 50-100ppm B      |
| 摩擦改进剂, 其不同于所述至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯, 或其衍生物 | 0.01-5%             | 0.01-1.5%            |
| 含钼的摩擦改进剂                                  | 对应于 10-1000ppm Mo   | 对应于 400-600ppm Mo    |
| 分散剂                                       | 0.1-20%             | 0.1-8%               |
| 去污剂                                       | 0.01-6%             | 0.01-4%              |
| 粘度指数改进剂                                   | 0.01-20%            | 0.01-15%             |
| 倾点降低剂                                     | 0.01-5%             | 0.01-1.5%            |
| 防腐和/或防锈剂                                  | 0.01-5%             | 0.01-1.5%            |
| 抗氧化剂                                      | 0.1-10%             | 0.5-5%               |
| 含硅消泡剂                                     | 对应于 1-20ppm Si      | 对应于 1-10ppm Si       |

[0152] 润滑剂应用

[0153] 该至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯或衍生物可以作为抗磨添加剂和/或摩擦改进剂用于非水性润滑剂组合物和/或燃料组合物中。

[0154] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯, 或其衍生物可以作为抗磨添加剂和/或摩擦改进剂用于润滑剂组合物中, 该组合物是功能流体, 例如金属加工流体, 其可以用于在机加工、轧制等过程中润滑金属。合适地, 该润滑剂组合物是本发明的润滑剂组合物。

[0155] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯, 或其衍生物可以作为抗磨添加剂和/或摩擦改进剂用于润滑剂组合物中, 该组合物是传动流体, 例如用作汽车传动流体, 离合器(例如双离合器)中的流体, 齿轮润滑剂, 或用于其他的汽车应用等。合适地, 该润滑剂组合物是本发明的润滑剂组合物。该添加剂和润滑剂组合物可以合适地用于航空润滑剂应用。

[0156] 该至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯或衍生物可以作为抗磨添加剂和/或摩擦改进剂用于非水性润滑剂组合物和/或用于燃料组合物中, 来润滑固体表面, 包括例如金属表面和非金属表面。合适的金属表面包括铁基材料(例如铸铁和钢)的表面, 铝基固体(例如铝-硅合金)的表面; 金属基质组合物的表面; 铜和铜合金的表面; 铅和铅

合金的表面 ; 锌和锌合金的表面 ; 和镀铬材料表面。合适的非金属表面包括陶瓷材料表面 ; 聚合物材料表面 ; 碳基材料表面 ; 和玻璃表面。可润滑的其他表面包括涂覆材料的表面, 例如杂合 (hybrid) 材料 (例如涂覆有非金属材料的金属材料 and 涂覆有金属材料的非金属材料) 的表面 ; 类金刚石碳涂覆材料和 SUMEBore™ 材料的表面, 如 Sultzer technical review 4/2009 第 11-13 页所述。

[0157] 该甘油酯可以用于非水性润滑剂组合物中和 / 或燃料组合物中, 来在润滑环境中可能遇到的任何典型的温度润滑表面, 例如在比如内燃机中会遇到的温度, 例如从环境温度到 250°C, 例如 90-120°C 的温度。通常环境温度可以是 20°C, 但是可以小于 20°C, 例如 0°C。

#### [0158] 内燃机润滑

[0159] 该至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物可以作为抗磨添加剂和 / 或摩擦改进剂用于润滑剂组合物中, 该组合物可以用于润滑内燃机, 例如用作曲轴箱润滑剂。该发动机可以是火花点火的内燃机或压缩点火的内燃机。该内燃机可以是用于汽车或航空应用的火花点火内燃机。该内燃机可以是二冲程压缩点火发动机, 并且该至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物可以作为抗磨添加剂和 / 或摩擦改进剂用在用于润滑发动机的系统油润滑剂组合物和 / 或汽缸油润滑剂组合物中。该二冲程压缩点火发动机可以用于航海应用。

[0160] 在本发明的润滑内燃机的方法中, 该至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物可以存在于用于润滑发动机, 例如用于润滑发动机的曲轴箱, 的润滑剂组合物。合适地, 这样的润滑剂组合物是本发明的润滑剂组合物。

[0161] 该至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物可以如下来加入到用于润滑发动机的润滑剂组合物中 : 将该添加剂缓慢释放到润滑剂中, 例如如 US6843916 和国际 PCT 专利申请公开 W02008/008864 中所述, 通过将该润滑剂组合物与包含所述的添加剂的凝胶进行接触, 和 / 或例如如国际 PCT 专利申请公开 W02007/148047 所述, 例如当穿过过滤器的润滑剂的背压超过规定的背压时, 控制该添加剂的释放。

[0162] 此外或可选择地, 该至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物可以存在于内燃机的燃料中。在使用中, 该二甘油酯添加剂可以与或不与燃料一起送入用于润滑发动机 (例如作为曲轴箱润滑剂) 的润滑剂组合物中, 并由此为发动机提供抗磨和 / 或摩擦改进剂的益处。

[0163] 因此根据本发明的另一方面, 提供一种用于内燃机的燃料组合物, 该组合物包含主要量的液体燃料和少量的至少一种添加剂, 该添加剂是至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物。

[0164] 该发动机可以是火花点火的内燃机或压缩点火内燃机。该发动机可以是均匀充电压缩点火内燃机。该内燃机可以是用于汽车或航空应用的火花点火内燃机。该内燃机可以是二冲程压缩点火发动机。该二冲程压缩点火发动机可以用于航海应用中。

[0165] 该至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯, 或其衍生物在燃料中的浓度为最高 500ppm 重量, 例如 20-200ppm 重量或 50-100ppm 重量。

[0166] 典型地, 对于火花点火内燃机来说, 燃料进入曲轴箱润滑剂的速率高于压缩点火发动机。但是, 对于压缩点火发动机来说, 燃料进入曲轴箱润滑剂的速率可以取决于用于该

发动机运行的后喷策略的应用,并可根据其来增加。

[0167] 该至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物存在于燃料组合物中能够降低发动机燃料系统,例如燃料泵,中的磨损。

#### [0168] 燃料

[0169] 合适的液体燃料(特别是用于内燃机的)包括烃燃料、含氧燃料及其组合。烃燃料可以来源于矿物来源和/或可再生的来源例如生物质(例如生物质变油来源)和/或气变油来源和/或煤变油来源。合适的生物质来源包括糖(例如糖变柴油燃料)和藻类。合适的含氧燃料包括醇类,例如直链和/或支链的具有1-6个碳原子的烷基醇;酯类,例如脂肪酸烷基酯;和醚类,例如甲基叔丁基醚。合适的燃料还可以包括LPG-柴油燃料(LPG是液化石油气)。该燃料组合物可以是乳液。但是合适地,该燃料组合物不是乳液。

[0170] 合适的脂肪酸烷基酯包括甲基,乙基,丙基,丁基和己基酯。通常,该脂肪酸烷基酯是脂肪酸甲基酯。该脂肪酸烷基酯可以具有8-25个碳原子,合适地12-25个碳原子,例如16-18个碳原子。该脂肪酸可以是饱和的或不饱和的。通常,该脂肪酸烷基酯是无环的。脂肪酸烷基酯可以通过一种或多种脂肪酸的酯化和/或脂肪酸的一种或多种三甘油酯的酯交换来制备。该甘油三酸酯可以获自植物油,例如蓖麻油、大豆油、棉籽油、葵花籽油、油菜籽油(其有时候称作芥花油(Canola oil))、麻疯树油(Jatropha oil)或棕榈油,或获自动物脂(例如羊脂和/或牛脂),鱼油或用过的烹饪油。合适的脂肪酸烷基酯包括油菜籽油甲基酯(RME)、大豆甲基酯或其组合。

[0171] 本发明的燃料组合物可以如下来制备:在一个或多个步骤中,将烃燃料、含氧燃料或其组合与有效量的至少一种添加剂(其是至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物)和任选地至少一种其他的燃料添加剂进行混合。

[0172] 制备燃料组合物的方法和改进液体燃料的抗磨和/或摩擦性能的方法包括,在一个或多个步骤中,将所述的液体燃料(其可以例如是烃燃料、含氧燃料或其组合)与有效量的至少一种添加剂(其是至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物)和任选地至少一种其他的燃料添加剂进行混合。

[0173] 该燃料可以在一个或多个步骤中通过本领域已知的方法与至少一种添加剂混合。该添加剂可以作为一种或多种添加剂浓缩物或部分添加剂包浓缩物来混合,任选地包含溶剂或稀释剂。该烃燃料、氧化燃料或其组合可以通过本领域已知的方法,在一个或多个步骤中混合一种或多种基础燃料和相应组分(components therefor),任选地与一种或多种添加剂和或部分添加剂包浓缩物来制备。该添加剂、添加剂浓缩物和/或部分添加剂包浓缩物可以通过本领域已知的方法在一个或多个步骤中与该燃料或相应组分混合。

#### [0174] 用于压缩点火发动机的燃料和浓缩物

[0175] 本发明的燃料组合物可以适用于内燃机(其是压缩点火内燃机),适合地直喷柴油发动机(例如旋转泵的、直列泵的、单位泵的、电子单位喷射器或普通的共轨型的),或适用于间接喷射式柴油发动机。该燃料组合物能够适用于重型和/或轻型柴油发动机。

[0176] 用于压缩点火内燃机的燃料组合物可以具有直至500ppm重量,例如直至15ppm重量或直至10ppm重量的含硫量。该用于压缩点火内燃机的燃料组合物能够满足EN590标准的要求,例如BS EN590:2009中所提出的要求。

[0177] 在该用于压缩点火内燃机的燃料组合物中,合适的含氧组分包括脂肪酸烷基酯,

例如脂肪酸甲基酯。该燃料可以包含一种或多种符合 EN14214 的浓度高到 7 体积 % 的脂肪酸甲基酯。氧化稳定性增强剂可以存在于包含一种或多种脂肪酸烷基或甲基酯的燃料组合物中,例如以能提供类似于用 1000mg/kg 的 3,5-二叔丁基-4-羟基-甲苯(也称作丁基化羟基-甲苯或 BHT)所获得的作用的浓度。染料和/或标记剂可以存在于用于压缩点火内燃机的燃料组合物中。

[0178] 用于压缩点火内燃机的该燃料组合物可以具有下面的一种或多种,例如根据 BS EN590:2009 所定义的:-最小的十六烷值是 51.0,最小的十六烷指数是 46.0,在 15℃ 的密度是 820.0-845.0kg/m<sup>3</sup>,最大多环芳烃含量是 8.0 重量%,闪点高于 55℃,最大碳残留(10%蒸馏)是 0.30 重量%,最大含水量是 200mg/kg,最大污染率是 24mg/kg,1 级铜带腐蚀(3h, 50℃),根据 EN15751 的最小氧化稳定性极限是 20h,和根据 EN ISO12205 的最大氧化稳定性极限是 25g/m<sup>3</sup>,在 60℃ 的润滑校正磨痕直径的最大限度是 460 μm,在 40℃ 的最小粘度是 2.00mm<sup>2</sup>/s 和在 40℃ 的最大粘度是 4.50mm<sup>2</sup>/s,在 250℃ 的蒸馏回收率 <65 体积%,在 350℃ 的最小蒸馏回收率是 85 体积%和在 360℃ 的最大回收率是 95 体积%。

[0179] 适用于压缩点火内燃机的该燃料组合物和该用于燃料组合物的添加剂浓缩物可以进一步包含至少一种摩擦改进剂,其不同于该添加剂(其是至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物)。这样的其他的摩擦改进剂包括在这里作为用于润滑剂组合物和润滑剂组合物所用的添加剂浓缩物中的摩擦改进剂所述的化合物。

[0180] 适用于压缩点火内燃机的该燃料组合物和该用于燃料组合物的添加剂浓缩物可以进一步包含至少一种润滑添加剂。合适的润滑添加剂包括妥儿油脂肪酸,单-和二-元酸和酯。

[0181] 适用于压缩点火内燃机的该燃料组合物和该用于燃料组合物的添加剂浓缩物可以进一步独立地包含一种或多种十六烷值改进剂,一种或多种去污剂,一种或多种抗氧化剂,一种或多种消泡剂,一种或多种反乳化剂,一种或多种冷流改进剂,一种或多种倾点降低剂,一种或多种生物杀灭剂,一种或多种气味剂,一种或多种着色剂(有时候称作染料),一种或多种标记剂,一种或多种火花助剂和/或其一种或多种的组合。其他能够存在的合适的添加剂包括热稳定剂,金属减活剂,腐蚀抑制剂,抗静电添加剂,减阻剂,乳化剂,除雾剂,抗结冰添加剂,抗爆添加剂,抗阀座衰退(anti-valve seat recession)添加剂,表面活性剂和燃烧改进剂,例如如 EP-2107102-A 中所述。

[0182] 用于压缩点火内燃机用燃料组合物的该添加剂浓缩物可以包含溶剂。合适的溶剂包括载体油(例如矿物油),聚醚(其可以是封端的或未封端的),非极性溶剂(例如甲苯、二甲苯、石油溶剂油和由 Shell 公司在商标名“SHELLSOL”下销售的那些),和极性溶剂(例如酯和醇,例如己醇、2-乙基己醇、癸醇、异十三烷醇和醇混合物,例如由 Shell 公司在商标名“LINEVOL”下销售的那些,例如 LINEVOL79 醇,其是 C<sub>7-9</sub> 伯醇的混合物,或市售的 C<sub>12-14</sub> 醇混合物。

[0183] 合适的十六烷值改进剂包括 2-乙基己基硝酸酯、环己基硝酸酯和二叔丁基过氧化物。合适的消泡剂包括硅氧烷。合适的去污剂包括多胺的聚烯烃取代的琥珀酰亚胺和琥珀酰胺,例如聚异丁烯琥珀酰亚胺、聚异丁烯胺琥珀酰亚胺、脂肪族胺、Mannich 碱和胺以及聚烯烃(例如聚异丁烯)马来酸酐。合适的抗氧化剂包括酚抗氧化剂(例如 2,6-二叔丁基酚)和胺抗氧化剂(例如 N,N'-二仲丁基-对亚苯基二胺)。合适的消泡剂包括聚醚改

性的聚硅氧烷。

[0184] 表 3 给出了适于压缩点火发动机的燃料组合物中代表性的合适的和更合适的独立的添加剂量（如果存在）。表 3 中浓度是用活性添加剂化合物的重量表示的，其独立于任何的溶剂或稀释剂。

[0185] 该添加剂在适用于压缩点火内燃机的燃料组合物中合适的是以 100-1500ppm 重量的总量而存在的。所以，每种添加剂在添加剂浓缩物中的浓度将相应地高于在燃料组合物中，例如以 1:0.0002-0.0015 的比率。该添加剂可以以部分包使用，例如部分添加剂（有时候称作精制添加剂）在可替代燃料的制造过程中的精制时加入的，部分添加剂（有时候称作终端或市售添加剂）在终端或分配点加入。该至少一种添加剂（其是至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯，或其衍生物）可以合适的加入或用作精制或市售添加剂，优选例如作为终端或分配点的市售添加剂。

[0186] 表 3

[0187]

| 添加剂类型                           | 用于压缩点火内燃机的燃料组合物         |                          |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|
|                                 | 合适的量(活性物), 如果存在(ppm 重量) | 更合适的量(活性物), 如果存在(ppm 重量) |
| 至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯, 或其衍生物 | 200-500                 | 20-200                   |
| 润滑添加剂                           | 1-200                   | 50-200                   |
| 十六烷值改进剂                         | 50-2000                 | 100-1200                 |
| 去污剂                             | 20-300                  | 50-200                   |
| 抗氧化剂                            | 1-100                   | 2-50                     |
| 消泡剂                             | 1-50                    | 5-20                     |
| 反乳化剂                            | 1-50                    | 5-25                     |
| 冷流改进剂                           | 10-500                  | 50-100                   |

。

[0188] 用于火花点火发动机的燃料和浓缩物

[0189] 本发明的燃料组合物能够适用于内燃机（其是火花点火内燃机）。

[0190] 该用于火花点火内燃机的燃料组合物可以具有直至 50.0ppm 重量，例如直至 10.0ppm 重量的硫含量。

[0191] 该用于火花点火内燃机的燃料组合物可以是有铅的或无铅的。

[0192] 该用于火花点火内燃机的燃料组合物能够满足 EN228 标准的要求，例如 BS EN228:2008 中所提出的要求。该用于火花点火内燃机的燃料组合物能够满足 ASTM D4814-09b 的要求。

[0193] 该用于火花点火内燃机的燃料组合物可以具有下面的一种或多种，例如根据 BS EN228:2008 所定义的：- 最小研究法辛烷值是 95.0，最小发动机辛烷值是 85.0，最小铅含量是 5.0mg/l，密度是 720.0-775.0kg/m<sup>3</sup>，氧化稳定性是至少 360 分钟，最大实际胶质 (existent gum) 含量（溶剂清洗的）是 5mg/100ml，1 级铜带腐蚀 (3h, 50℃)，透明和明亮外观，最大烯烃含量是 18.0 重量%，最大芳烃含量是 35.0 重量%，和最大苯含量是 1.00 体

积 %。

[0194] 在该用于火花点火内燃机的燃料组合中合适的含氧组分包括具有 1-6 个碳原子的直链和 / 或支链烷基醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇。在该用于火花点火内燃机的燃料组合中合适的含氧组分包括例如具有 5 个或更多个碳原子的醚。该燃料组合物的最大氧含量可以是 2.7% 质量。该燃料组合可以具有 EN228 所规定的最大的含氧量,例如甲醇 :3.0 体积 %,乙醇 :5.0 体积 %,异丙醇 :10.0 体积 %,异丁醇 :10.0 体积 %,叔丁醇 :7.0 体积 %,醚 (C<sub>5</sub> 或更高级) :10 体积 %,和其他的含氧化物 (受制于合适的最终沸点) :10.0 体积 %。该燃料组合可以包含浓度最高为 5.0 体积 % 的符合 EN15376 的乙醇。

[0195] 适用于火花点火内燃机的该燃料组合和该用于燃料组合的添加剂浓缩物可以进一步包含至少一种摩擦改进剂,其不同于这样的添加剂 (其是至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物)。这样的其他的摩擦改进剂包括在这里作为用于润滑剂组合物的摩擦改进剂和用于润滑剂组合物的添加剂浓缩物所描述的化合物。

[0196] 适用于火花点火内燃机的该燃料组合和该用于燃料组合的添加剂浓缩物可以进一步独立地包含一种或多种去污剂,一种或多种辛烷值改进剂,一种或多种摩擦改进剂,一种或多种抗氧化剂,一种或多种阀座衰退添加剂,一种或多种腐蚀抑制剂,一种或多种抗静电剂,一种或多种气味剂,一种或多种着色剂,一种或多种标记剂和 / 或其中的一种或多种的组合。

[0197] 该用于火花点火内燃机所用的燃料组合物的添加剂浓缩物可以包含溶剂。合适的溶剂包括聚醚和芳烃和 / 或脂肪族烃,例如重石脑油例如 Solvesso (商标名),二甲苯和煤油 (kerosine)。

[0198] 合适的去污剂包括聚异丁烯胺 (PIB 胺) 和聚醚胺。

[0199] 合适的辛烷值改进剂包括 N- 甲基苯胺,甲基环戊二烯基三羰基锰 (MMT) (例如以最高 120ppm 重量的浓度存在),二茂铁 (例如以最高 16ppm 重量的浓度存在) 和四乙铅 (例如以直至 0.7g/l,例如直至 0.15g/l 的浓度存在)。

[0200] 合适的抗氧化剂包括酚抗氧化剂 (例如 2,4- 二叔丁基酚和 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基丙酸) 和胺抗氧化剂 (例如对亚苯基二胺,二环己基胺及其衍生物)。

[0201] 合适的腐蚀抑制剂包括有机羧酸的铵盐,胺和杂环芳烃,例如烷基胺,咪唑啉和甲苯基三唑。

[0202] 阀座衰退添加剂的浓度可以高达 15000ppm 重量,例如高达 7500ppm 重量。

[0203] 表 4 给出了适于火花点火发动机的燃料组合中代表性的合适的和更合适的独立的添加剂量 (如果存在)。表 4 所示的浓度是活性添加剂化合物的重量,其独立于任何的溶剂或稀释剂。

[0204] 该添加剂在适用于火花点火内燃机的燃料组合中合适的是以 20-25000ppm 重量的总量而存在的。所以,每个添加剂在添加剂浓缩物中的浓度将相应的高于在燃料组合中,例如是 1 :0.00002-0.025 的比率。该添加剂可以用作部分包装,例如在可替换燃料的制造过程中精制时加入的部分的添加剂 (有时候称作精制添加剂) 和在终端或分配点加入的部分的添加剂 (有时候称作终端或市售添加剂)。该至少一种添加剂 (其是至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物) 可以合适的加入或用作精制或市售添加

剂,优选例如作为终端或分配点的市售添加剂。

[0205] 表 4

[0206]

| 添加剂类型                                 | 用于火花点火内燃机的燃料组合物            |                             |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|                                       | 合适的量(活性物),<br>如果存在(ppm 重量) | 更合适的量(活性物),<br>如果存在(ppm 重量) |
| 至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物        | 20-500                     | 20-200                      |
| 摩擦改进剂,其不同于至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物 | 10-500                     | 25-150                      |
| 去污剂                                   | 10-2000                    | 50-300                      |
| 辛烷值改进剂                                | 50-20000                   |                             |
| 抗氧化剂                                  | 1-100                      | 10-50                       |
| 抗静电剂                                  | 0.1-5                      | 0.5-2                       |

。

[0207] 本发明现在将,仅仅作作为举例,参考下面的试验和实施例来描述,其中本发明的实施例用数字标记为实施例 1、实施例 2 等,非本发明的试验用字母标记为试验 A、试验 B 等。

#### [0208] 润滑剂组合物的制备

[0209] 制备 5W-30 润滑剂组合物(润滑剂 A)来模拟适于具有压缩点火或火花点火内燃机的客车的典型的润滑剂组合物,但是其具有比典型的润滑剂更低的 ZDDP 含量。该润滑剂组合物是如下来制造的:将作为市售添加剂包(其含有分散剂、去污剂、抗氧化剂、消泡剂和 ZDDP(但是具有降低量的 ZDDP))的添加剂与第 III 组的基础油、倾点降低剂、粘度改进剂和分散剂粘度改进剂进行混合。

[0210] 本发明的润滑剂组合物(润滑剂 1)是以与润滑剂 A 相同的方式来制备的,但是具有 1.2 重量%的 Citrem SP70(商标名)(一种柠檬酸和油酸/亚油酸的二甘油酯)。

[0211] 如润滑剂 1 那样制备几种其他的润滑剂组合物(润滑剂 B-D),但是具有下面所示的不同于 Citrem SP70 的摩擦改进剂/抗磨添加剂。因此,润滑剂 B 使用单油酸甘油酯(HiTEC®7133),润滑剂 C 使用柠檬酸三乙酯,润滑剂 D 使用 Sakura-lube165,其活性组分为二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)。

[0212] 润滑剂 A-D 不是根据本发明的,因为这些润滑剂组合物不包含任何的至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物。润滑剂 1 是根据本发明的。

[0213] 全部的润滑剂组合物具有对应于 0.0285 重量%磷的 ZDDP 含量。

#### [0214] 1. 润滑剂组合物的磨损测试

[0215] 对于润滑剂 A-D 和润滑剂 1 进行薄层活化(TLA)磨损测试。

[0216] TLA 磨损测试是一种用于模拟发动机中凸轮随动件磨损的放射核昔(radio nucleotide)磨损测试。将磨损部件进行放射活化,并且测量放射活化金属磨掉和收集在所述油中的速率,来评价磨损(nm/h)。该在 40℃进行的测试的结果显示在表 5 中。试验

A-D 不是根据本发明的,因为这些润滑剂组合物不包含任何的至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物。实施例 1 是根据本发明的。

[0217] 表 5 的结果表明至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的 C<sub>18</sub> 羧酸(例如油酸和/或亚油酸)的二甘油酯,例如 Citrem SP70(商标名),例如当与低浓度的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)(例如对应于 285ppm 磷)组合使用时,在润滑剂组合物中表现出良好的抗磨性能。

[0218] 表 5。

[0219]

|       | 润滑剂 | 抗磨添加剂           | 抗磨添加剂的加剂量 (wt%) | 磨损率 (nm/h) | 与试验 A 相比的磨损降低率 |
|-------|-----|-----------------|-----------------|------------|----------------|
| 试验 A  | A   | -               | -               | 98.9       | -              |
| 实施例 1 | I   | CitremSP70      | 1.2%            | 27.0       | 73.0           |
| 试验 B  | B   | 单油酸甘油酯 (GMO)    | 0.5%            | 39.6       | 60.0%          |
| 试验 C  | C   | 柠檬酸三乙酯          | 1%              | 37.1       | 62.5%          |
| 试验 D  | D   | Sakura-lube I65 | 1% (450ppmMo)   | 28.7       | 71%            |

[0220] 2. Cameron Plint 磨损测试

[0221] 用与前述测试中所用的那些相同的组合物对润滑剂进行了 Cameron Plint 磨损测试。

[0222] 使用 Cameron Plint 试验机磨损测试来模拟的往复式边界摩擦和在高温 (100℃) 下产生磨损。将该设备以销板构造 (pin on plate configuration) 设置。该销沿着所述的

板以 25 Hz 的频率、2.3mm 的冲程长度和 150N 的施加压力往复移动。将油以 3ml/h 的速率供给到接触区域。在这些测试中使用标准钢 B01 Flat Plate 和 EN31 Roller plint 部件。表 6 显示了 10 小时测试的结果。试验 E-H 不是根据本发明的,因为该润滑剂组合物不包含任何的至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物。实施例 2 是根据本发明的。

[0223] 表 6。

[0224]

|       | 润滑剂 | 抗磨添加剂           | 抗磨添加剂的加剂量 (wt%) | 磨损体积 ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ ) | 与试验 E 相比的磨损降低率 |
|-------|-----|-----------------|-----------------|---------------------------------|----------------|
| 试验 E  | A   | —               | —               | $5.71 \times 10^{-17}$          | —              |
| 实施例 2 | 1   | CitremSP70      | 1.2%            | $3.78 \times 10^{-18}$          | 93.7%          |
| 试验 F  | B   | 单油酸甘油酯 (GMO)    | 0.5%            | $6.11615 \times 10^{-18}$       | 89.3%          |
| 试验 G  | C   | 柠檬酸三乙酯          | 1%              | $2.96357 \times 10^{-18}$       | 94.8%          |
| 试验 H  | D   | Sakura-lube 165 | 1% (450ppmMo)   | $2.5002 \times 10^{-18}$        | 95.6%          |

[0225] 表 6 的结果表明至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的  $\text{C}_{18}$  羧酸(例如油酸和/或亚油酸)的二甘油酯,例如 Citrem SP70(商标名),例如当与低浓度的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)(例如对应于 285ppm 磷)组合使用时,在润滑剂组合物中表现出良好的抗磨性能。

[0226] 3. 四球磨损测试

[0227] 用与前述测试中所用的那些相同的组合物对润滑剂进行了根据 ASTM D4172 的四球磨损测试,但是改为轻度测试 (test mild),并因此辨别条件 (discriminating conditions) 是 30kg 和 60 分钟。在该 4 球磨损测试中,在润滑剂存在下将一个球滚珠在其他三个球的托架上旋转。结果显示在表 7 中。试验 I-L 不是根据本发明的,因为该润滑剂组合物不包含任何的至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯或衍生物。实施例 3 是根据本发明的。

[0228] 表 7。

[0229]

|       | 润滑剂 | 抗磨添加剂          | 抗磨添加剂的加剂量 (wt%) | 平均磨痕直径 (mm) | 与试验 I 相比的磨损降低率 |
|-------|-----|----------------|-----------------|-------------|----------------|
| 试验 I  | A   | —              | —               | 0.447       | —              |
| 实施例 3 | I   | CitremSP70     | 1.2%            | 0.321       | 28.2%          |
| 试验 J  | B   | 单油酸甘油酯 (GMO)   | 0.5%            | 0.302       | 32.4%          |
| 试验 K  | C   | 柠檬酸三乙酯         | 1%              | 0.346       | 22.6%          |
| 试验 L  | D   | Sakura-lube165 | 1% (450ppmMo)   | 0.387       | 13.4%          |

[0230] 表 7 的结果表明至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的 C<sub>18</sub> 羧酸(例如油酸和/或亚油酸)的二甘油酯,例如 Citrem SP70(商标名),例如当与低浓度的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)(例如对应于 285ppm 磷)组合使用时,在润滑剂组合物中表现出良好的抗磨性能。

[0231] 4. HFRR 摩擦测试

[0232] 用与前述测试中所用的那些相同的组合物对润滑剂进行了高频往复试验机 (High Frequency Reciprocating Rig) 摩擦测试。

[0233] HFRR 测试通常用于评价柴油燃料的润滑性 (根据 ASTM D6079-97)。它还可以用于评价在具有不同的摩擦改进剂的润滑剂组合物的存在下,在一定温度范围内在滑动固体表面之间的摩擦系数,因此该测试可以用于评价摩擦改进剂的性能。

[0234] 结果显示在表 8 中。试验 M-P 不是根据本发明的,因为该润滑剂组合物不包含任何的至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物。实施例 4 是根据本发明的。

[0235] 表 8

[0236]

|       | 润滑剂组合物 | FC40°C | FC140°C | 平均 FC | 平均 FC 的降低率 |
|-------|--------|--------|---------|-------|------------|
| 试验 M  | A      | 0.138  | 0.159   | 0.145 | -          |
| 实施例 4 | 1      | 0.124  | 0.117   | 0.121 | 16.6%      |
| 试验 N  | B      | 0.129  | 0.118   | 0.124 | 14.5%      |
| 试验 O  | C      | 0.134  | 0.15    | 0.143 | 1.4%       |
| 试验 P  | D      | 0.137  | 0.113   | 0.121 | 16.6%      |

[0237] 备注:FC= 摩擦系数

[0238] 表 8 的结果表明至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和油酸的二甘油酯,例如 Citrem SP70 (商标名),例如当与低浓度的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) (例如对应于 285ppm 磷) 组合使用时,在润滑剂组合物中表现出良好的摩擦改进剂性能。

[0239] 表 8 的结果还表明至少一种羟基多羧酸的单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的 C<sub>18</sub> 羧酸 (例如油酸和 / 或亚油酸) 的二甘油酯,例如 Citrem SP70 (商标名) 可以作为摩擦改进剂,用于内燃机用的燃料组合物中,例如用于压缩点火发动机的燃料组合物。

[0240] 5. 程序 (Sequence) IVA 发动机磨损测试

[0241] 对 0W-20 润滑剂组合物进行了根据 ASTM 测试方法 ASTM D6891 的程序 IVA 发动机测试。该程序 IVA 测试是一种用于评价内燃机润滑剂组合物的凸轮轴磨损保护的工业标准测试。

[0242] 该润滑剂包含添加剂包,该添加剂包包含分散剂、去污剂 (磺酸钙和酚盐)、抗氧化剂 (酚类和胺类)、消泡剂和 Yubase 4 稀释剂。该添加剂包是压缩点火或火花点火类型的内燃机所用的标准润滑剂组合物用的典型的添加剂包,例如其可以用于客车。除一个以外所有的润滑剂组合物都具有对应于 375ppm 重量的磷浓度的低浓度的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。该润滑剂是通过将添加剂包、ZDDP、第 III 组基础油和所需的抗磨添加剂 / 摩擦改进剂 (如果存在) 混合来制备的。

[0243] 实施例 5 和 6 中所用的润滑剂 2 和 3 是根据本发明的,使用分别为 1.2 重量 % 和 0.5 重量 % 的至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物 (其是 Citrem SP70) 来制备。

[0244] 润滑剂 E 是如润滑剂 2 和 3 那样来制备的,但是不具有至少一种羟基多羧酸的油溶性单-、二-或三-甘油酯,或其衍生物。

[0245] 润滑剂 F 是如润滑剂 E 那样来制备的,但是使用了对应于 800ppm 磷的更高加剂量

的 ZDDP。

[0246] 润滑剂 G-H 是如润滑剂 E 那样来制备的,但是使用了表 9 所示的不同的抗磨添加剂 / 摩擦改进剂。

[0247] 试验 Q、R 和 S 中分别使用的润滑剂 E、F 和 G 不是根据本发明的,因为它们制备时没有使用至少一种羟基多羧酸的油溶性单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物。

[0248] 这些润滑剂具有 2.6cP 的低 HTHS 粘度 (根据 ASTM D4683),并且是 0W-20 级的。结果显示在表 9 中。

[0249] 表 9

[0250]

|       | 润滑剂组合物           | 添加剂            | 加剂量 (重量 %)    | 平均凸轮轴叶片磨损 ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------|------------------|----------------|---------------|-----------------------------|
| 试验 Q  | E                | -              | -             | 163.11 <sup>(2)</sup>       |
| 试验 R  | F <sup>(1)</sup> | -              | -             | 62.4 <sup>(3)</sup>         |
| 试验 S  | G                | Sakura-lube165 | 0.9%(40ppmMo) | 18.44                       |
| 实施例 5 | 2                | CitremSP70     | 1.2           | 10.44                       |
| 实施例 6 | 3                | CitremSP70     | 0.5           | 12.28                       |

[0251] 备注 :

[0252] (1)800ppm P

[0253] (2) 重新测量为 165.63  $\mu\text{m}$

[0254] (3) 重新测量为 81.52  $\mu\text{m}$ 。

[0255] 在这个测试过程中测量了该润滑剂组合物中的铁浓度,并且发现其与所测量的磨损结果很相关。

[0256] 表 9 的结果表明,至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的  $\text{C}_{18}$  羧酸 (例如油酸和 / 或亚油酸) 的二甘油酯,例如 Citrem SP70 (商标名),例如当与低浓度的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) (例如对应于 375ppm 磷) 组合使用时,在润滑剂组合物中表现出非常良好的抗磨性能。

[0257] 具体地,表 9 的结果表明,至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的  $\text{C}_{18}$  羧酸 (例如油酸和 / 或亚油酸) 的二甘油酯,例如 Citrem SP70 (商标名),例如在 0.5% 的浓度 (实施例 6) 时比更高浓度的 MoDTC (试验 S) 更有效。

[0258] 该结果还表明与例如实施例 5 和 6 相比,降低至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的  $\text{C}_{18}$  羧酸 (例如油酸和 / 或亚油酸) 的二甘油酯,例如 Citrem SP70 (商标名),的量不会明显降低抗磨性能。

[0259] 6. M111-FE 发动机测试

[0260] 在根据 CEC-L-54-T-96 的 M111-FE 发动机测试中,使用梅塞德斯奔驰发动机测试了润滑剂 G 和润滑剂 2,并且发现与参照物 15W-40 润滑剂相比,它们分别具有 3.32% 燃料效率和 3.17% 燃料效率。

[0261] 这些结果表明,至少一种羟基多羧酸的单 -、二 - 或三 - 甘油酯,或其衍生物,特别是柠檬酸和不饱和的  $\text{C}_{18}$  羧酸 (例如油酸和 / 或亚油酸) 的二甘油酯,例如 Citrem SP70 (商标名),表现出与由 SKI65 提供的 400ppm 钼相当的摩擦改进,所述的 400ppm 钼是市售自 Asahi Denka Kogyo K. K. 的含钼添加剂。