



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101108994 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 200710136086. 0

(22) 申请日 2007. 07. 17

(30) 优先权数据

06117521. 2 2006. 07. 19 EP

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 C · 格雷 R · W · 肖 D · H · 伯泽

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(56) 对比文件

CN 1040217 A, 1990. 03. 07, 说明书第 1 页第 1 段 - 第 10 页第 4 段 .

EP 1167497 A2, 2002. 01. 02, 说明书第 1 页第 0002 段 - 第 8 页第 0056 段 .

W0 03/070863 A2, 2003. 08. 28, 说明书第 1 页第 2 段 - 第 25 页第 2 段 .

审查员 由元

(51) Int. Cl.

C10M 143/06 (2006. 01)

C10M 143/00 (2006. 01)

C10M 135/10 (2006. 01)

C10N 40/25 (2006. 01)

C10N 30/02 (2006. 01)

C10N 30/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

内燃机润滑油组合物具有不超过 0.09 质量%的 P 含量 ; 不超过 0.3 质量%的 S 含量 ; 和不超过 1 质量%的硫酸化灰分含量。其含有下列添加剂 : 聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯的至少一种无灰含氮衍生物, 所述聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯由聚烯烃仅通过热“烯”反应制成, 作为润滑油组合物中唯一的无灰含氮分散剂, 并提供 0.03 至 0.07 质量%的氮 ; 至少一种高碱性碱土金属磺酸盐, 作为唯一的高碱性金属清净剂 ; 和至少一种粘度改进剂。

1. 内燃机曲轴箱润滑油组合物,其具有以磷原子表示的不超过 0.09 质量%的磷含量;以硫原子表示的不超过 0.3 质量%的硫含量;和不超过 1 质量%的硫酸化灰分含量,该组合物含有超过组合物的 50 质量%的具有润滑粘度的油以及含有各低于组合物的 50 质量%的下列添加剂组分,或通过将超过组合物的 50 质量%的具有润滑粘度的油和各低于组合物的 50 质量%的下列添加剂组分混合而制成:

A. 聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯的至少一种油溶性或油分散性含氮衍生物,所述聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯由主要含有末端亚乙烯基的聚烯烃制成并仅通过热“烯”反应制成,是润滑油组合物中唯一的无灰含氮分散剂,并在润滑油组合物中提供 0.03 至 0.07 质量%的氮;

B. 至少一种油溶性或油分散性的高碱性碱土金属磺酸盐,其是润滑油组合物中唯一的高碱性金属清净剂体系;和

C. 至少一种粘度改进剂。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其具有以磷原子表示的 0.05 至 0.08 质量%的磷含量。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其具有 0.5 至 0.8 质量%的硫酸化灰分含量。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中分散剂(A)中的聚烯基是聚异丁烯基。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述清净剂体系中的碱土金属是钙。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘度改进剂是烯烃共聚物。

7. 润滑乘用车内燃机曲轴箱的方法,包括向曲轴箱供应根据权利要求 1 至 6 任一项的润滑油组合物。

8. 如权利要求 1 或权利要求 4 中定义分散剂的用途,用于通过如权利要求 1 至 6 任一项的润滑油组合物改进乘用车内燃机曲轴箱润滑中的凸轮和升降杆磨损、活塞沉积物和/或润滑剂粘度,所述改进是与使用包括下述相应分散剂组合物的相应润滑组合物比较而言的——其中在所述相应的分散剂组合物中聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯是由聚烯烃通过氯化反应制成的。

润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及内燃机曲轴箱润滑油组合物（或润滑剂），更尤其涉及适用于乘用车（passenger car）活塞式发动机、尤其是汽油机（火花点火）和柴油机（压缩点火）润滑的组合物；还涉及添加剂在这类组合物中的应用。

背景技术

[0002] 曲轴箱润滑剂是用于下述内燃机中的一般润滑的油——在该内燃机中，油底壳通常位于发动机曲轴下方且循环油回到其中。为数种目的在曲轴箱润滑剂中掺入添加剂是公知的。

[0003] 为了提高废气处理催化剂的耐久性，需要和 / 或要求降低曲轴箱润滑剂中的磷含量。但是，磷含量的降低会导致发动机磨损增加。

[0004] WO 2005/012468 A1（‘468）描述了使用分散剂的组合，以提供重型柴油机用的现代低磷低硫润滑剂中所需的密封适应性、腐蚀保护和耐磨性能的适当平衡。在‘468 中，分散剂组合物的例子包括胺、醇或氨基醇与烷基取代琥珀酸酐组分的产物，其中后一组分包含：(a) 10 至 95 重量%的通过使聚异丁烯与马来酸酐在氯存在下反应而制成的组分；和 (b) 5 至 90 重量%的通过使聚异丁烯与马来酸酐在基本不存在氯的情况下反应而制成的组分。

[0005] ‘468 的公开中的问题在于，尽管其论述了磨损并描述了 HFRR 磨损密封试验和高温 Cameron Plint 试验，但其本身不涉及凸轮和升降杆磨损。凸轮 + 升降杆磨损是 sequence IIIG 试验的参数之一，该试验是在高温条件下进行的 API 类目 SM, ILSAC 类目 GF-4 试验，并模拟相对较高环境温度条件下的高速运行。此外，‘468 没有论述或描述活塞沉积物。‘468 的进一步问题在于其要求使用一定量的氯，而氯由于环境原因而通常被视为不合意的。

[0006] 发明概要

[0007] 本发明通过使用下述无灰含氮分散剂解决了上述问题，该分散剂基本无氯，源自通过热“烯”反应制成的官能化聚烯烃，并在润滑剂中表现出优异的凸轮和升降杆磨损、活塞沉积和 / 或粘度性能。

[0008] 第一方面，本发明提供了内燃机曲轴箱润滑油组合物，其具有以磷原子表示的不超过 0.09、例如 0.05 至 0.08 质量%的磷含量；以硫原子表示的不超过 0.3、例如不超过 0.2 质量%的硫含量；和不超过 1、例如 0.5 至 0.8 质量%的硫酸化灰分含量，该组合物含有各次要量的下列添加剂组分，或通过将各次要量的下列添加剂组分混合而制成：

[0009] A. 聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯的至少一种油溶性或油分散性含氮衍生物，所述聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯由聚烯烃仅通过热“烯”反应制成，是润滑油组合物中唯一的无灰含氮分散剂，并在润滑油组合物中提供 0.03 至 0.07 质量%的氮；

[0010] B. 至少一种油溶性或油分散性高碱性的碱土金属磺酸盐，其是润滑油组合物中唯一的高碱性金属清净剂体系；和

[0011] C. 至少一种粘度改进剂。

[0012] 第二方面,本发明提供了润滑乘用车内燃机曲轴箱的方法,包括向曲轴箱供应根据本发明第一方面的润滑油组合物。

[0013] 第三方面,本发明提供了本发明第一方面中定义分散剂组合物的用途,用于通过根据本发明第一方面的润滑油组合物改进乘用车内燃机曲轴箱润滑中的凸轮和升降杆磨损、活塞沉积物和 / 或润滑剂粘度,所述改进是与使用包括下述相应分散剂组合物的相应润滑组合物比较而言的——在该相应分散剂组合物中,聚烯基取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯由聚烯烃通过氯化反应制成。

[0014] 在本说明书中,如果使用下列词语或措辞,其具有如下含义:

[0015] “活性成分”或“(a. i.)”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂材料;

[0016] “包含”或任何同源词指明所述特征、步骤或整数或组分的存在,但不排除一种或多种其它特征、步骤、整数、组分或其组别的存在和加入;措辞“由…构成”或“基本由…构成”或同源词可以包括在“包含”或同源词中,其中“基本由…构成”允许包含不会实质性影响应用该词的组合物特征的物质;

[0017] “主要量”是指超过组合物的 50 质量%;

[0018] “次要量”是指低于组合物的 50 质量%;

[0019] “TBN”是指通过 ASTM D2896 测得的总碱值。

[0020] 此外,在本说明书中:

[0021] “磷含量”通过 ASTM D5185 测量;

[0022] “硫酸化灰分含量”通过 ASTM D874 测量;

[0023] “硫含量”通过 ASTM D2622 测量;

[0024] “KV100”是指通过 ASTM D445 测得的在 100℃ 的运动粘度。

[0025] 此外,要理解的是,所用的各种基本的、优化的和常规的组分可以在配制、储存或使用条件下反应,且本发明还提供了可以或已经由任何这类反应获得的产物。

[0026] 此外,要理解的是,本文所述的任何上限和下限量、范围和比率限度可以独立地组合。

[0027] 发明详述

[0028] 现在如下更详细地描述本发明的特征,如果适当,其涉及本发明的每一和所有方面。

[0029] 润滑油组合物

[0030] 其含有主要比例的具有润滑粘度的油(有时称为基油或基本油料),作为该组合物的主要液体成分,添加剂和可能的其它油掺入该组合物中。该润滑油组合物含有在其中提供 0.03 至 0.07 质量%氮的分散剂,由此将该组合物分类为用于汽油机的乘用车机油(PCMO)或用于轻型柴油机的乘用车柴油(PCDO)。

[0031] 基油可以选自天然(植物、动物或矿物)和合成润滑油和它们的混合物。其在粘度上可以从轻馏分矿物油到重润滑油,例如,气体发动机润滑油、矿物润滑油、机动车油和重型柴油。通常,油粘度在 100℃ 为 2 至 30、尤其是 5 至 20mm²s⁻¹。

[0032] 天然油包括动物和植物油(例如蓖麻油和猪油)、液体石蜡油和加氢精制的、溶剂处理过的链烷、环烷和混合链烷-环烷型矿物润滑油。源自煤或页岩的具有润滑粘度的油也是可用的基油。

[0033] 合成润滑油包括烃油,例如聚合的和共聚的烯烃(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);聚酚(例如,联苯、三联苯、烷基化的聚酚);和烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫及其衍生物、类似物和同系物。

[0034] 合成润滑油的另一合适类型包括二羧酸(例如,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、反丁烯二酸、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、十二烷基醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇)的酯。这些酯的具体例子包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、反丁烯二酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(廿烷基)酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯、和通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0035] 可用作合成油的酯还包括由C₅至C₁₂单羧酸和多元醇、和多元醇醚(例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇)制成的那些。

[0036] 在本发明的组合物中可以使用未精制、精制和再精制的油。未精制油是未经进一步提纯处理直接获自天然或合成来源的那些。例如,直接获自干馏操作的页岩油、直接获自蒸馏的石油和直接获自酯化法且不经进一步处理即使用的酯油是未精制油。精制油与未精制油类似,不同的是它们在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性能。许多这种提纯技术是本领域技术人员已知的,例如蒸馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤。再精制油是通过将已付诸使用的精制油施加与用于获得精制油类似的方法而获得的。这类再精制油也被称作再生油或再加工油,并通常通过用于废添加剂和油裂解产品的技术额外加工。

[0037] 基油的其它例子是天然气液化(“GTL”)基油,即基油可以是源自使用费托催化剂由含氢和一氧化碳的合成气制成的费托法合成烃的油。这些烃通常需要进一步加工才可用作基油。例如,它们可以,通过本领域已知的方法,加氢异构;加氢裂化和加氢异构;脱蜡;或加氢异构和脱蜡。

[0038] 基油可以根据API EOLCS 1509定义归入I至V类。优选为II类基本油料,即含有大于或等于90%饱和物和少于或等于0.03%硫、并具有大于或等于80且小于120的粘度指数。

[0039] 具有润滑粘度的油是以主要量、与次要量的添加剂(A)、(B)和(C)和如果必要,一种或多种如下所述的辅助添加剂结合提供的,从而构成润滑油组合物。可以通过将添加剂直接加入油中、或通过将其以其浓缩物形式加入以使添加剂分散或溶解来实现这种制备。添加剂可以在添加其它添加剂之前、同时或之后通过本领域技术人员已知的任何方法供应到油中。因此,各种组分可以通过以所需浓度在基本油料或基油掺合物中分散或溶解来直接添加到基本油料或基油掺合物中。这种掺合可以在环境温度或升高的温度下进行。

[0040] 优选地,将除粘度改进剂和倾点下降剂(如果包含的话)外的所有添加剂掺入浓缩物或组合添加剂,然后将该浓缩物或组合添加剂掺入基本油料以制造最终润滑剂。浓缩物通常配制成含有适当量的添加剂,以在浓缩物与预定量的基础润滑剂结合时在最终制剂中提供所需浓度,

[0041] 浓缩物优选根据US 4,938,880中所述的方法制造。

[0042] 最终曲轴箱润滑油组合物可以使用 2 至 20、优选 4 至 18、最优选 5 至 17 质量%的浓缩物或组合添加剂,其余部分为基本油料。

[0043] 本文所用的术语“油溶性”或“油分散性”或同源术语不一定是指化合物或添加剂全部可溶、可分解、混溶或能够悬浮或悬浮在油中。它们是指,例如,化合物或添加剂在油中可溶或可稳定分散至足以在使用该油的环境中发挥其预期作用的程度。此外,如果需要,其它添加剂的额外掺入也可能允许特定添加剂以较高含量掺入。

[0044] 分散剂 (A)

[0045] 无灰含氮分散剂的特征在于它们是由仅通过热“烯”反应(一种已知的反应)而官能化的聚烯烃制成的。这类聚烯烃是主要含有末端亚乙烯基(例如至少 65、例如 70、更优选至少 85%)的混合物。例如,可以提到被称作高反应性聚异丁烯(HR-PIB)的聚烯烃,其可以以商品名 Glissopal™(出自 BASF)和 Ultravis™(出自 BP-Amoco)购得。US-A-4152499 描述了这类聚合物的制备。

[0046] 相反,通过所谓氯化法(即,与本发明无关)而官能化的聚异丁烯只有次要百分比的聚合物链(小于 20%)带有末端亚乙烯基。

[0047] 聚烯烃通过在如下条件下利用热“烯”反应使聚合物反应而例如被生成羧酸的残基(优选酸或酐)官能化:该条件使得官能残基或试剂,即酸、酐或酯残基,主要在碳-碳不饱和(也称作烯键式或烯烃式不饱和)位点添加到聚合物链上。

[0048] 可用于将聚烯烃官能化的优选的单不饱和反应物包括单羧酸和二羧酸材料,即酸、酐或酸酯材料,包括(i)单不饱和 C_4 至 C_{10} 二羧酸,其中(a)羧基是邻位的(即位于相邻碳原子上),和(b)所述相邻碳原子的至少一个、优选两个是所述单不饱和的一部分;(ii)(i)的衍生物,例如(i)的酐或 C_1 至 C_5 醇衍生的单酯或二酯;(iii)单不饱和 C_3 至 C_{10} 单羧酸,其中碳-碳双键与羧基共轭,即具有 $-C=C-CO-$ 的结构;和(iv)(iii)的衍生物,例如 C_1 至 C_5 醇衍生的(iii)的单酯或二酯。也可以使用单不饱和羧酸材料(i)-(iv)的混合物。在与聚烯烃反应时,单不饱和羧酸反应物的单不饱和性变为饱和。因此,例如,马来酸酐变成聚烯烃取代的琥珀酸酐,丙烯酸变成聚烯烃取代的丙酸。这类单不饱和羧酸反应物的例子是富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸和前述物质的低碳烷基(例如 C_1 至 C_4 烷基)酸酯,例如马来酸甲酯、富马酸乙酯和富马酸甲酯。

[0049] 为了提供所需官能度,以聚烯烃的摩尔量为基础,单不饱和羧酸反应物(优选马来酸酐)通常以等摩尔量至 100、优选 5 至 50 重量%过量的量使用。如果需要,可以通过例如汽提(通常在真空下)从最终分散剂产物中去除未反应的过量单不饱和羧酸反应物。

[0050] 然后用亲核反应物,例如胺、氨基醇、醇或其混合物,将官能化的油溶性聚烯烃衍生,以形成含有该分散剂的相应衍生物。可用于将官能化的聚合物衍生的胺化合物包含至少一种胺,并可包含一种或多种其它胺或其它反应性或极性基团。这些胺可以是烃基胺或可以主要是烃基胺,其中烃基包括其它基团,例如羟基、烷氧基、酰胺基团、腈和咪唑啉基团。特别可用的胺化合物包括单胺和多胺,例如每分子含有 2 至 60 个、例如 2 至 40 个(例如 3 至 20 个)总碳原子和 1 至 12 个、例如 3 至 12 个、优选 3 至 9 个、最优选 6 至 7 个氮原子的聚烯烃和聚氧化烯多胺。可以有利地使用胺化合物的混合物。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、四亚己基五胺;和多亚丙基胺,例如 1,2-丙二

胺、和二-(1,2-亚丙基)三胺。被称作 PAM 的这类多胺混合物是可购得的。特别优选的多胺混合物是通过从 PAM 产物中蒸馏出轻馏分而得的混合物。所得混合物,被称作“重”PAM 或 HPAM,也是可购得的。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 中描述了 PAM 和 / 或 HPAM 的性质和特征。

[0051] 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。另一可用的胺类型是如美国专利 4,857,217、4,956,107、4,963,275 和 5,229,022 中所公开的聚酰氨基和相关的酰氨基-胺。同样可用的是如美国专利 4,102,798、4,113,639、4,116,876 和 UK 989,409 中所述的三(羟甲基)氨基甲烷(TAM)。也可以使用树形聚合物、星形胺、和梳形结构胺。类似地,可以使用美国专利 5,053,152 中所述的缩合胺。使用例如美国专利 4,234,435 和 5,229,022 以及 EP-A-208,560 中所述的传统技术使官能化聚合物与胺化合物反应。

[0052] 本发明中所得和所用的分散剂是含氮的无灰(无金属)分散剂。官能团能够与待分散的粒子发生联系。衍生化提供的含氮基团是连接到聚合物骨架上(通常通过桥连基连接)的极性基团。合适的无灰分散剂可以例如,选自长链烃取代的单羧酸和多羧酸或其酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉;长链烃的硫代羧酸酯衍生物;和含有直接连接到其上的多胺残基的长链脂族烃。

[0053] 本发明的分散剂优选包含至少一种源自聚烯烃取代的单羧酸或二羧酸、酐或酯的分散剂,该分散剂具有数均分子量为至少 900 的聚烯烃残基,每有一个聚烯烃残基则有大于 1.3 至 1.7、优选大于 1.3 至 1.6、最优选大于 1.3 至 1.5 个官能团(生成单羧酸或二羧酸的残基)(中等官能度分散剂)。官能度(F)可以根据下式测定:

$$[0054] \quad F = (SAP \times M_n) / ((112,200 \times A.I.) - (SAP \times 98)) \quad (1)$$

[0055] 其中 SAP 是皂化值(即,根据 ASTM D94 测定的,在 1 克含琥珀酸的反应产物中,酸基团完全中和所消耗的 KOH 的毫克数); M_n 是原料烯烃聚合物的数均分子量;A.I. 是含琥珀酸的反应产物的活性成分百分比(其余部分是未反应的烯烃聚合物、琥珀酸酐和稀释剂)。

[0056] 通常,各生成单羧酸或二羧酸的残基将与亲核基团(胺、醇、酰胺或酯极性残基)反应,且聚烯烃取代的羧酸酐化剂中官能团的数将决定最终分散剂中亲核基团的数。

[0057] 本发明分散剂的聚烯烃残基可以具有至少 900、合适地至少 1500、优选 1800 至 3000、例如 2000 至 2800、更优选大约 2100 至 2500、最优选大约 2200 至大约 2400 的数均分子量。分散剂的分子量通常以聚烯烃残基的分子量表示;这是因为分散剂的确切分子量范围取决于许多参数,包括用于将分散剂衍化的聚合物的类型、官能团的数和所用亲核基团的类型。

[0058] 聚合物分子量,具体而言是 $\bar{M}_n$, 可以通过多种已知技术测定。一种方便的方法是凝胶渗透色谱法(GPC),该方法另外还提供分子量分布信息(参见 W.W. Yau, J.J. Kirkland 和 D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979)。测定分子量、特别是较低分子量聚合物的分子量的另一有用方法是蒸气压渗透法(参见,例如 ASTM D3592)。

[0059] 本发明分散剂中的聚烯烃残基优选具有窄的分子量分布(MWD),也称作多分散性,这是由重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比率确定的。 M_w/M_n 小于 2.2、优选小于 2.0 的聚合物是最合意的。合适的聚合物具有大约 1.5 至 2.1、优选大约 1.6 至大约 1.8 的多分散

性。

[0060] 形成本发明分散剂所用的合适的聚烯烃包括均聚物、共聚体或较低分子量烃。这样的聚合物的一种类型包括乙烯和/或至少一种式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^1$ 的 C_3 至 C_{28} α -烯烃的聚合物, 其中 R^1 是含有 1 至 26 个碳原子的直链或支链烷基, 且其中该聚合物含有碳-碳不饱和性, 和高度的末端亚乙烯基不饱和性。优选地, 这类聚合物包含乙烯与至少一种上式的 α -烯烃的共聚物, 其中 R^1 是含有 1 至 18 个碳原子的烷基, 更优选是含有 1 至 8 个碳原子的烷基, 再更优选含有 1 至 2 个碳原子。

[0061] 聚合物的另一有用类型是通过例如异丁烯和苯乙烯之类单体的阳离子聚合制成的聚合物。该类型中的常见聚合物包括通过丁烯含量为 35 至 75 重量%、异丁烯含量为 30 至 60 重量%的 C_4 精制厂物流经由热“烯”反应的聚合而获得的聚异丁烯。用于制造聚正丁烯的单体的优选来源是石油进料流, 例如残液 II。在例如美国专利 4,952,739 之类的文献中公开了这些进料。优选实施方案采用由纯异丁烯流或残液 I 流制成的聚异丁烯制备如上所述具有末端亚乙烯基烯烃的反应性异丁烯聚合物。

[0062] 可用的聚异丁烯聚合物通常基于 1500 至 3000 的聚合物链。

[0063] 本发明的分散剂优选为非聚合的(例如, 单或双琥珀酰亚胺)。

[0064] 本发明的分散剂可以通过传统方式(通常如美国专利 3,087,936、3,254,025 和 5,430,105 中所教导的那样)硼酸化。通过以足量提供每摩尔酰基化氮组合物 0.1 至 20 原子比例的硼的量, 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, 容易实现分散剂的硼酸化。

[0065] 在产物中表现为脱水硼酸聚合物(主要是 $(\text{HBO}_2)_3$) 的硼被认为例如以胺盐、例如二酰亚胺的偏硼酸盐形式连接到分散剂酰亚胺和二酰亚胺上。硼酸化可以如下进行: 在酰基氮化合物中添加足量的硼化合物(通常以浆液形式), 优选硼酸, 并在搅拌下在 135°C 至 190°C 、例如 140°C 至 170°C 加热 1 至 5 小时, 然后氮汽提。或者, 通过在二羧酸材料和胺的热反应混合物中添加硼酸, 同时去除水, 可以进行硼处理。也可以使用本领域已知的其它后反应方法。

[0066] 通常, 润滑油组合物可以含有 0.1 至 20、例如 1 至 8、优选 2 至 6 质量%分散剂。

[0067] 清净剂 (B)

[0068] 本发明要求存在一种或多种高碱性碱土金属清净剂, 例如, 它们具有 150 至 450 的 TBN, 由至少一种碱土金属磺酸盐构成。这些清净剂可以以能够提供其正常的伴随功能的量存在, 只要油的硫酸化灰分含量保持不超过 1 重量%、例如 0.8 重量%或更低即可, 且通常以 0.5 至 3 重量%的量使用。碱土金属可以是钙或镁, 优选为钙。

[0069] 磺酸盐可以由通常通过烷基取代的芳烃(例如由石油的分馏或通过芳烃的烷基化获得的那些)的磺化获得的磺酸制成。烷基芳基磺酸盐通常每个烷基取代的芳族残基含有 9 至 80 或更高、优选 16 至 60 个碳原子。

[0070] 粘度改进剂 (C)

[0071] 它们用于使润滑油具有高温和低温可操作性。所用 VM 可以具有这种唯一功能, 或者是多功能的。

[0072] 同时充当分散剂的多功能粘度改进剂也是已知的。

[0073] 合适的粘度改进剂是聚异丁烯、乙烯与丙烯和高级 α -烯烃的共聚物、聚甲基丙

烯酸酯 / 盐、聚烷基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯 / 盐共聚物、不饱和二羧酸与乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯 / 异戊二烯、苯乙烯 / 丁二烯、和异戊二烯 / 丁二烯的部分氢化的共聚物、以及丁二烯和异戊二烯和异戊二烯 / 二乙烯基苯的部分氢化的均聚物。

[0074] 它们可以构成润滑油组合物的 0.01 至 10、例如 0.25 至 3 质量%。

[0075] 其它添加剂

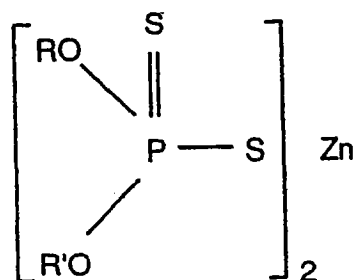
[0076] 在本发明的润滑油组合物中还可以存在如下的其它添加剂。

[0077] 抗磨剂可以包含二烷基二硫代磷酸金属盐,其中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。

[0078] 二烷基二硫代磷酸金属盐可以根据已知技术制备:首先,通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 的反应,形成二烷基二硫代磷酸 (DDPA),然后用金属化合物中和已形成的 DDPA。例如,可以通过使伯醇和仲醇的混合物反应来制造二硫代磷酸。或者,可以制备多种二硫代磷酸,其中一种二硫代磷酸上的烃基在性质上完全是仲烷基,其它二硫代磷酸上的烃基在性质上完全是伯烷基。为了制造金属盐,可以使用任何碱性或中性金属化合物,但最通常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。商业添加剂通常由于在中和反应中使用过量碱性金属化合物而含有过量金属。

[0079] 优选的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 是二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,并可以表示为下式:

[0080]



[0081] 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、并包括例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团之类的基团的烃基。特别优选作为 R 和 R' 基团的是含有 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,二硫代磷酸中碳原子(即 R 和 R')的总数通常为大约 5 个或更多。因此,二烷基二硫代磷酸锌可以包括二烷基二硫代磷酸锌。

[0082] 为了将通过 ZDDP 引入润滑油组合物中的磷的量限制为不超过 0.09 质量%,基于润滑油组合物的总质量,ZDDP 应该优选以不超过 1.1 至 1.3 质量%的量添加到润滑油组合物中。

[0083] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低了基本油料在使用中劣化的趋势,这种劣化可以通过金属表面上的氧化产物(例如淤泥和清漆状沉积物)和粘度升高表现出来。这种氧化抑制剂包括受阻酚、芳族胺、含有优选 C_5 至 C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、无灰油溶性酚盐、和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃、磷酯、金属硫代氨基甲酸盐和如

U. S. 4, 867, 890 中所述的油溶性铜化合物。

[0084] 摩擦改性剂, 可以使用包括降低摩擦系数并因此改进燃料经济性的边界润滑添加剂的摩擦改性剂。例子包括基于酯的有机摩擦改性剂, 例如多元醇的部分脂肪酸酯, 例如单油酸甘油酯; 和基于胺的有机摩擦改性剂。其它例子是沉积二硫化钼的添加剂, 例如有机钼化合物, 其中钼是例如二核或三核形式。

[0085] 防锈剂, 可以使用选自自由非离子聚氧化烯多元醇及其酯、聚氧化烯酚、和阴离子烷基磺酸组成的组的防锈剂。

[0086] 可以使用少量反乳化组分。在 EP 330, 522 中描述了优选的反乳化组分。其通过使环氧烷与由双-环氧化物与多元醇反应获得的加合物反应而得。反乳化剂应该以不超过 0.1 质量%活性成分的量使用。0.001 至 0.05 质量%的活性成分处理率是方便的。

[0087] 倾点下降剂, 或称作润滑油流动改进剂, 降低了流体流动或可以倾倒的最小温度。这类添加剂是公知的。改进流体的低温流动性的典型添加剂是 C₈ 至 C₁₈ 二烷基富马酸酯/乙酸乙烯酯共聚物、聚烷基甲基丙烯酸酯等。

[0088] 许多化合物可以提供泡沫控制, 包括聚硅氧烷型防沫剂, 例如硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0089] 发动机

[0090] 本发明适用于乘用车内燃机, 例如火花点火和轻型压缩点火的二冲程或四冲程往复式发动机。

[0091] 实施例

[0092] 现在在下列实施例中具体描述本发明, 这些实施例不是为了限制权利要求的范围。

[0093] 通过本领域已知的方法掺合两种全配方的 5W30 润滑油组合物 (或润滑剂), 润滑剂 1 和润滑剂 A。两种润滑剂的不同之处在于:

[0094] 润滑剂 1, 本发明的润滑剂, 含有由聚异丁烯基-琥珀酰亚胺构成的无灰分散剂, 其中聚异丁烯基残基源自通过热“烯”反应制成的聚异丁烯琥珀酸酐; 和

[0095] 润滑剂 A, 参比润滑剂, 含有与润滑剂 1 所含无灰分散剂相对应的无灰分散剂, 不同的是聚异丁烯基残基源自通过氯化法制成的聚异丁烯琥珀酸酐。

[0096] 各润滑剂通过将下列成分混合来制造:

[0097] 3.2 质量%的分散剂;

[0098] 1.6 质量%的高 TBN 磺酸钙清净剂;

[0099] 10 质量%的烯烃共聚物粘度改进剂;

[0100] 和 II 类基本油料, 包括相应量的本领域已知的辅助添加剂, 例如一种或多种抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂和防沫剂。

[0101] 此外, 各润滑剂具有下列分析:

[0102] 0.77 质量%硫酸化灰分

[0103] 0.08 质量%磷

[0104] 0.2 质量%硫

[0105] 根据 Sequence III G 试验测试两种润滑剂各自的凸轮和升降杆磨损。该试验采用 1996 通用汽车 3800cc Series II、水冷型 4 循环 V-6 汽油机作为试验装置。

Sequence III G 试验发动机是顶阀设计 (OHV) 的, 并使用单凸轮轴通过以滑动 - 从动轮 (silding-follower) 方式设置的阀门挺杆和液压阀挺杆操作进气阀和排气阀。使用无铅汽油, 发动机运行 10 分钟初始油匀化程序, 然后进行 15 分钟缓慢提速, 直至到达速度和载荷条件。然后使发动机在 125bhp、3600rpm 和 150℃油温下运行 100 小时, 以 20 小时为间隔中断进行油位检查。

[0106] 在试验最后, 测量凸轮凸角和升降杆的磨损。结果如下, 表示为以微米为单位的平均凸轮 + 升降杆磨损, 其中该试验的合格限为最大 60 微米。

[0107] 润滑剂 1 :28.8

[0108] 润滑剂 A :87.2

[0109] 结果表明, 使用润滑剂 1 中的分散剂在公认发动机试验中产生比使用润滑剂 A 中的分散剂更好的磨损性能, 其程度为润滑剂 1 通过该试验, 而润滑剂 A 没有通过。

[0110] 根据 sequence 111G 程序对润滑剂进行进一步试验, 以测量粘度升高和活塞清洁度。

[0111] 所得结果如下:

[0112]

润滑剂	%粘度升高	加权平均的活塞沉积物指标
1	43.7	4.1
A	144	2.26
合格限	= 或 < 150	= 或 > 3.5

[0113] 结果表明, 尽管两者都在试验限度内, 但润滑剂 1 与润滑剂 A 相比产生了更低的、即更好的粘度升高; 润滑剂 1 与润滑剂 A 相比产生更好的活塞沉积物性能, 其程度为润滑剂 1 通过该试验, 而润滑剂 A 没有通过。