



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105829510 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 201480064266.0

J·A·柯西斯 B·R·多纳

(22) 申请日 2014.09.30

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105829510 A

代理人 徐国栋 唐秀玲

(43) 申请公布日 2016.08.03

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

61/884,342 2013.09.30 US

C10M 133/56 (2006.01)

C10M 133/16 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.25

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/058243 2014.09.30

(56) 对比文件

WO 2006/068868 A1, 2006.06.29

CN 101124306 A, 2008.02.13

US 2002/0091068 A1, 2002.07.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/048719 EN 2015.04.02

(73) 专利权人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

审查员 肖锦春

(72) 发明人 D·J·萨科曼多 S·狄更斯

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

摩擦控制方法

(57) 摘要

本发明涉及润滑包含曲轴箱、齿轮和湿式离合器中的至少一个的内燃机的方法,所述方法包括向所述曲轴箱、齿轮和湿式离合器中供入包含(a)具有润滑粘度的油;和(b)摩擦改进添加剂的润滑组合物,所述摩擦改进添加剂为烃基取代琥珀酸酐和酸官能化胺化合物的反应产物。

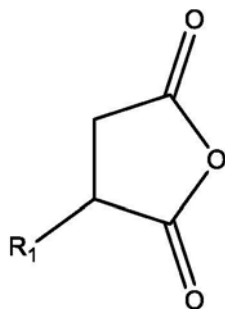
1. 一种保持包含曲轴箱和湿式离合器的内燃机中的静态摩擦的方法,所述方法包括向曲轴箱和湿式离合器中供入包含以下组分的润滑组合物:

(a) 具有润滑粘度的油;和

(b) 烃基取代琥珀酸酐和酸官能化胺化合物的反应产物,

其中反应产物为琥珀酰亚胺酸,

其中烃基取代琥珀酸酐或反应性等价物具有式(1):



式(1)

其中R<sup>1</sup>为包含10-100个碳原子的烃基,

其中胺化合物为氨基水杨酸,和

其中反应产物以润滑组合物的0.25重量%至2重量%存在。

2. 根据权利要求1的方法,其中烃基取代琥珀酸酐的烃基取代基包含聚异丁基。

3. 根据权利要求2的方法,其中聚异丁基具有至少400的数均分子量。

4. 根据权利要求2的方法,其中聚异丁基具有至少500的数均分子量。

5. 根据权利要求2的方法,其中聚异丁基具有至少800的数均分子量。

6. 根据权利要求2的方法,其中聚异丁基具有800-3000的数均分子量。

7. 根据权利要求2的方法,其中聚异丁基具有800-1,500的数均分子量。

8. 根据权利要求1的方法,其中氨基水杨酸为5-氨基水杨酸。

9. 根据权利要求1的方法,其中反应产物以润滑组合物的0.5重量%至1.2重量%存在。

10. 根据权利要求1的方法,其中润滑组合物进一步包含用于降低动态摩擦的其它摩擦改进剂,包含抗磨剂、分散剂、含金属清净剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、消泡剂和倾点下降剂中的一种或多种。

11. 根据权利要求1的方法,其中内燃机为四冲程发动机。

12. 根据权利要求1的方法,其中四冲程发动机为摩托车发动机。

## 摩擦控制方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及通过用润滑组合物润滑包含曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个的内燃机而控制摩擦的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 已知尝试制备与二冲程和/或四冲程内燃机普遍相容的润滑剂。该润滑剂通常包含未必设计用于例如四冲程摩托车发动机中的应用的量的不同性能添加剂,其中要求曲轴箱油粘度,同时还要求与齿轮箱、变速器或离合器有关的极端压力和温度相容的性能。因此,许多添加剂具有不利地影响发动机性能或燃料经济性的性能。

[0004] Kasai等人(2003JSAE/SAE International Spring Fuels&Lubricants Meeting, Yokohama,日本,2003年5月19-22日,Paper title Effect of Engine Oil Additives on Motorcycle Clutch System(SAE2003-01-1956或JSAE 20030105)公开了硼酸化分散剂与清净剂或二硫代磷酸锌组合适于摩擦控制。Kasai等人进一步陈述了包含摩擦改进剂的发动机油不能用于四冲程摩托车发动机中,因为它们降低离合器能力。

[0005] 美国专利6,525,004公开了用于二冲程和小型发动机四冲程发动机中的组合物,所述组合物包含硼酸化烷基琥珀酰亚胺分散剂和磷化合物。

[0006] 有利的是具有润滑具有曲轴箱、齿轮、变速器系统和湿式离合器中的至少一个的内燃机,同时赋予摩擦控制的方法。本发明提供润滑内燃机,同时赋予摩擦控制的方法。

### [0007] 发明概述

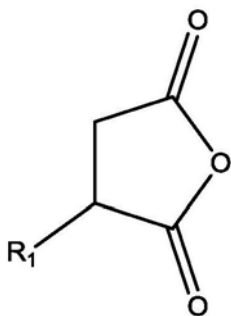
[0008] 本发明提供润滑包含曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个的内燃机的方法,所述方法包括向所述曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个中供入包含(a)具有润滑粘度的油;和(b)摩擦改进添加剂的润滑组合物,所述摩擦改进添加剂为烷基取代琥珀酸酐和酸官能化胺化合物的反应产物。

[0009] 所述技术提供保持包含曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个的内燃机中的静态摩擦的方法,所述方法包括向曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个中供入润滑组合物,所述润滑组合物包含(a)具有润滑粘度的油;和(b)烷基取代琥珀酸酐和酸官能化胺化合物的反应产物。

[0010] 本发明进一步提供本文所述方法,其中反应产物为琥珀酰亚胺酸。

[0011] 本发明进一步提供本文所述方法,其中烷基取代琥珀酸酐或反应性等价物具有式(1):

[0012]



式(1)

[0013] 其中R<sup>1</sup>为包含10-100个碳原子的烃基。

[0014] 本发明进一步提供本文所述方法,其中烃基取代琥珀酸酐的烃基取代基包括聚烯烃。

[0015] 本发明进一步提供本文所述方法,其中聚烯烃包括乙烯-丙烯共聚物。

[0016] 本发明进一步提供本文所述方法,其中烃基取代琥珀酸酐的烃基取代基包含聚异丁基。

[0017] 本发明进一步提供本文所述方法,其中聚异丁基具有至少400,或者500或800、800-3000,或者800-1,500的数均分子量。

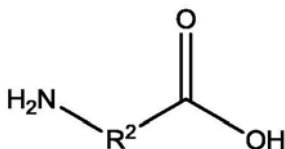
[0018] 本发明进一步提供本文所述方法,其中芳基化合物为胺取代苯甲酸或其衍生物。

[0019] 本发明进一步提供本文所述方法,其中胺化合物为芳基化合物。

[0020] 本发明进一步提供本文所述方法,其中芳基化合物为胺取代苯甲酸或其衍生物。

[0021] 本发明进一步提供本文所述方法,其中胺化合物具有式(2):

[0022]



式(2)

[0023] 其中R<sup>2</sup>为亚烷基或芳族基团。

[0024] 本发明进一步提供本文所述方法,其中胺化合物为氨基水杨酸。

[0025] 本发明进一步提供本文所述方法,其中氨基水杨酸为5-氨基水杨酸。

[0026] 本发明进一步提供本文所述方法,其中反应产物以润滑组合物的0.5重量%至1.2重量%,或者0.1重量%至4重量%,或者0.25重量%至2重量%存在。

[0027] 本发明进一步提供本文所述方法,其中将润滑组合物供入曲轴箱和齿轮(或多个齿轮)中。

[0028] 本发明进一步提供本文所述方法,其中将润滑组合物供入曲轴箱和湿式离合器中。

[0029] 本发明进一步提供本文所述方法,其中将润滑组合物供入曲轴箱以及齿轮(或多个齿轮)和湿式离合器中。

[0030] 本发明进一步提供本文所述方法,其中润滑组合物进一步包含用于降低动态摩擦的其它摩擦改进剂,包括抗磨剂、分散剂、含金属清净剂、粘度改进剂、抗氧化剂、消泡剂和

倾点下降剂中的一种或多种。

[0031] 本发明进一步提供本文所述方法,其中内燃机为四冲程发动机。

[0032] 本发明进一步提供本文所述方法,其中四冲程发动机为摩托车发动机。

[0033] 发明详述

[0034] 本发明提供润滑包含曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个的内燃机的方法,所述方法包括向所述曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个中供入包含 (a) 具有润滑粘度的油;和 (b) 摩擦改进添加剂的润滑组合物,所述摩擦改进添加剂为烷基取代琥珀酸酐和酸官能化胺化合物的反应产物。

[0035] 内燃机

[0036] 本发明内燃机包含曲轴箱、齿轮和湿式离合器。任选,内燃机进一步包含手动或自动变速器。在一个实施方案中,来自齿轮箱。

[0037] 如本文所用,术语“湿式离合器”是本领域技术人员已知的,意指包含被例如变速器的润滑剂浸浴或喷雾的离合器片,并且润滑油达到片之间的离合器。在一个实施方案中,湿式离合器包括以交替顺序布置的离合器片和摩擦圆片,使得当轴向施加压力时在圆片与离合器片之间发生摩擦。

[0038] 在一个实施方案中,内燃机具有将相同润滑组合物供入曲轴箱以及齿轮和湿式离合器中的至少一个中的共同储油器。在某些实施方案中,将润滑组合物供入曲轴箱和齿轮(或多个齿轮)中,或者供入曲轴箱和湿式离合器中,或者供曲轴箱入以及齿轮(或多个齿轮)和湿式离合器中。

[0039] 在一个实施方案中,内燃机为四冲程发动机。在一个实施方案中,内燃机也一般性地称为小型发动机。

[0040] 在一个实施方案中,小型发动机具有2.24-18.64kW (3-25马力(hp)),在另一实施方案中,2.98-4.53kW (4-6hp)的功率输出,并且在另一实施方案中,显示出100或200cm<sup>3</sup>排量。小型发动机的实例包括家庭/园艺工具如剪草机、绿篱修剪机或电锯中的那些。

[0041] 在一个实施方案中,内燃机具有至多达3500cm<sup>3</sup>排量,在另一实施方案中,达2500cm<sup>3</sup>排量,在另一实施方案中,达2000cm<sup>3</sup>排量的容量。具有达2500cm<sup>3</sup>排量的容量的合适内燃机的实例包括摩托车、摩托雪橇、喷气式雪橇、四轮摩托车或所有地面车辆。在一个实施方案中,内燃机为拖拉机或其它农用车车辆如联合收割机。

[0042] 在一个实施方案中,内燃机不是拖拉机或其它农用车车辆。在另一实施方案中,内燃机不包含干式离合器,即将发动机与变速器如机动车辆上的变速器分离的系统。在另一实施方案中,内燃机不适于与柴油燃料一起使用。

[0043] 在一个实施方案中,内燃机为四冲程发动机。在一个实施方案中,内燃机适于摩托车,例如具有四冲程内燃机的摩托车。

[0044] 具有润滑粘度的油

[0045] 润滑组合物包含具有润滑粘度的天然或合成油;衍生自加氢裂化、氢化或加氢精制的油;以及未精炼、精炼和再精炼油,及其混合物。

[0046] 完全配制润滑剂(包括可作为顶处理加入或者厂商可包括的组分)会包含具有润滑粘度的油,也称为基油,作为一种组分。基油可选自American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines的I-V组中的任一种基油,如表1所述:

[0047] 表1

基油类别	硫(%)	饱和物(%)	粘度指数
I组	>0.03 和/或	<90	80-120
II组	≤0.03 和	≥90	80-120
III组	≤0.03 和	≥90	>120
IV组	所有聚α烯烃(PAO)		
V组	不包括在I、II、III或IV组中的所有其它基油。		

[0049] I、II和III组为矿物油基本油料。具有润滑粘度的油可包括天然或合成油及其混合物。可使用矿物油和合成油的混合物,例如聚α烯烃油和/或聚酯油。

[0050] 天然油包括动物油和植物油(例如植物酸酯),以及矿物润滑油如液体石油以及烷烃、环烷烃或混合烷烃-环烷烃型的溶剂处理或酸处理矿物润滑油。加氢处理或加氢裂化油也是有用的具有润滑粘度的油。衍生自煤或页岩的具有润滑粘度的油也是有用的。

[0051] 合成油包括烃油和卤素取代的烃油,例如聚合和共聚烯烃及其混合物、烷基苯、聚苯、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫和它们的衍生物、其类似物和同系物。氧化烯聚合物和共聚物及其衍生物,和其中末端羟基已通过例如酯化或醚化改性的那些为另一类合成润滑油。其它合适的合成润滑油包括二羧酸的酯和由C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>单羧酸和多元醇或多元醇醚制备的那些。其它合成润滑油包括含磷酸的液体酯、聚四氢呋喃、硅基油如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基-硅氧烷油和硅酸酯油。其它合成油包括通过费托反应制备的那些,通常为加氢异构化费托合成烃或蜡。在一个实施方案中,油可通过费托天然气合成油(gas-to-liquid)合成程序制备,以及其它天然气合成油。

[0052] 可使用上文所述类型的天然或合成(及其混合物)的未精炼、精炼和再精炼油。未精炼油为不经进一步提纯处理,直接由天然或合成来源得到的那些。精炼油类似于未精炼油,不同的是已将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。再精炼油通过类似于用于得到精炼油的方法应用于已用于服务的精炼油而得到。通常将再精炼油另外加工以除去废添加剂和油分解产物。

[0053] 在一个实施方案中,基油为II组、III组或IV组油或其混合物。在一个实施方案中,基油为II组、III组或其混合物。在一个实施方案中,基油为II组油,意指至少90%II组。在一个实施方案中,基油为III组油,意指至少90%III组,或者基本II组或基本III组。

[0054] 在一个实施方案中,具有润滑粘度的油以润滑组合物的40重量%至99.98重量%,在另一实施方案中,润滑组合物的60重量%至99.87重量%,在另一实施方案中,润滑组合物的69重量%至98.85重量%存在。

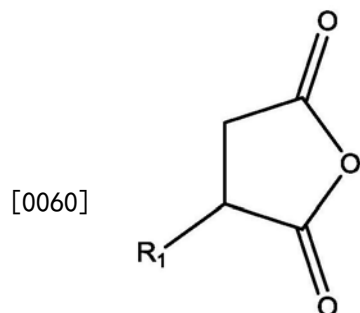
#### [0055] 摩擦改进添加剂

[0056] 本发明摩擦改进添加剂化合物通过酸官能化胺化合物(即氨基酸)与烷基琥珀酸酰化剂反应以形成琥珀酰亚胺酸而制备。

[0057] 烷基取代琥珀酸酰化剂包括烷基取代琥珀酸、烷基取代琥珀酸酐、烷基取代琥珀酸卤化物(尤其是酸氟化物和酸氯化物),以及烷基取代琥珀酸和较低级醇(即包含至多7个碳原子的那些)的酯,即可充当羧酸酰化剂的烷基取代化合物。在这些化合物中,通常优选烷基取代琥珀酸和烷基取代琥珀酸酐以及这类酸和酐的混合物。特别优选烷基取代琥珀酸酐。

[0058] 用于制备烃基取代酰化剂的酰化剂通过具有合适分子量的聚烯烃(具有或不具有氯)与马来酸酐反应而制备。然而,可使用类似的羧酸反应物,例如马来酸、富马酸、苹果酸、酒石酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐、乙基马来酸、二甲基马来酸、己基马来酸等,包括相应的酸卤化物和较低级脂族酯。

[0059] 在一个实施方案中,烃基取代琥珀酸酐可由下式(1)表示:



式(1)

[0061] 其中 $R^1$ 为包含10-100个碳原子的烃基。

[0062] 在一个实施方案中,烃基取代琥珀酸酐可以为聚异丁烯琥珀酰亚胺,其中本发明摩擦改进剂添加剂的聚异丁烯取代基可具有至少400,或者至少500,或者至少800,或者800-3000,或者800-1,500的数均分子量。烃基为性质上主要为烃的单价基团,但它在烃链中可具有杂原子如氧,并且可具有连接在烃链上的非烃基团以包含杂原子和含杂原子基团如氯、羟基或烷氧基。

[0063] 在某些实施方案中,烃基取代酰化剂通过涉及少量氯或其它卤素的存在的方法制备,如美国专利7,615,521所述,参见例如第4栏和制备实施例A。这类烃基取代酰化剂通常在烃基取代基与酸性或酰胺“头”基团的连接中具有一些碳环结构。在其它实施方案中,烃基取代酰化剂通过涉及“烯”反应的热方法制备而不使用任何氯或其它卤素,如美国专利7,615,521所述;以这种方式制备的分散剂通常衍生自高亚乙烯基(即大于50%末端亚乙烯基)聚异丁烯。参见第4栏,末端,第5栏和制备实施例B。这类烃基取代酰化剂通常在连接点处不含上述碳环结构。在某些实施方案中,烃基取代酰化剂通过高亚乙烯基聚异丁烯与烯属不饱和酰化剂自由基催化聚合而制备,如美国申请US 2008/0113889所述。

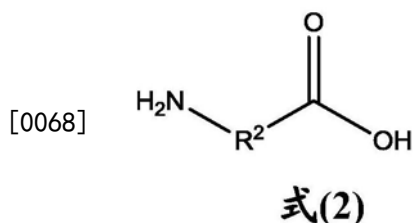
[0064] 烃基取代酰化剂可衍生自作为聚烯烃的具有大于50、70或75%末端亚乙烯基的高亚乙烯基聚异丁烯( $\alpha$ 和 $\beta$ 异构体)。在某些实施方案中,烃基取代酰化剂可通过直接烷基化路线制备。在其它实施方案中,它可包含直接烷基化和氯路线分散剂的混合物。

[0065] 在一个实施方案中,烃基取代酰化剂可作为单分散剂存在。在一个实施方案中,烃基取代酰化剂可作为两种或三种不同烃基取代酰化剂的混合物存在。

[0066] 烃基取代酰化剂通常衍生自聚烯烃和酰化剂。聚烯烃可衍生自一种或多种通常具有2-10个碳原子的烯烃,包括例如乙烯、丙烯、丁烯及其混合物。聚烯烃也可衍生自烯烃和二烯烃的混合物。在本发明一个实施方案中,聚烯烃为聚异丁烯,在其它实施方案中,聚烯烃为具有25%或更少的亚乙烯基异构体含量的常规聚异丁烯,具有50%或更大的亚乙烯基异构体含量的高反应性聚异丁烯,或者常规和高反应性聚异丁烯的混合物。酰化剂可包含 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和单羧酸或聚羧酸或其衍生物,包括酐和酯,例如丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯

酸、马来酸或酐、富马酸、衣康酸或酐，或其混合物。烃基取代酰化剂可通过熟知的方法制备，包括将聚烯烃和酰化剂在通常150-250℃的升高的温度下在促进剂如卤素氯的存在或不存在下加热。在本发明一个实施方案中，烃基取代酰化剂为聚异丁烯琥珀酸酐。

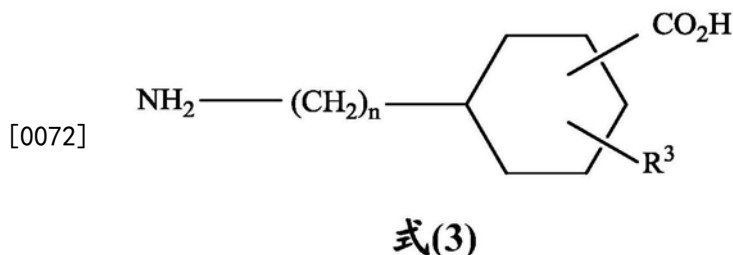
[0067] 衍生出琥珀酰亚胺酸的氨基酸包括芳基化合物。芳基化合物可包括芳族和脂族胺。在一个实施方案中，芳基化合物包含芳族胺。本发明中所用氨基酸可由下式(2)表示：



[0069] 其中R<sup>2</sup>为亚烷基或芳族基团。在一个实施方案中，R<sup>2</sup>为包含至少一个杂原子如氧或氮原子的亚烷基。在一个实施方案中，芳族环为芳基。在一个实施方案中，芳族基团包含5-24个碳原子，或者6-12个碳原子。

[0070] 在一个实施方案中，合适的芳族氨基酸包括其中R<sup>2</sup>包含胺取代苯甲酸或其衍生物的那些化合物。用于本发明中的芳族氨基酸的代表性实例包括2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-(氨基甲基)苯甲酸、2-氨基-3-甲基苯甲酸、2-氨基-5-甲基苯甲酸、2-氨基-6-甲基苯甲酸、3-氨基-2-甲基苯甲酸、3-氨基-4-甲基苯甲酸和4-氨基-2-甲基苯甲酸、4-氨基-2-羟基苯甲酸、3-氨基-2-羟基苯甲酸。在一个实施方案中，芳族氨基酸为5-氨基-2-羟基苯甲酸(5-氨基水杨酸)。

[0071] 在其中R<sup>2</sup>为芳族基团的一个实施方案中，酸官能化胺化合物可由下式(3)表示：



[0073] 其中R<sup>3</sup>为H、CH或OH；且n为等于0-6。

[0074] 在一个实施方案中，摩擦改进添加剂化合物可以以约0.5重量%至约1.2重量%，或者约0.1重量%至约4重量%，在一个实施方案中，约0.25重量%至约2重量%的量存在。

[0075] 性能添加剂

[0076] 在一个实施方案中，润滑剂组合物或润滑剂浓缩物包含至少一种不同于本发明琥珀酰亚胺酸摩擦改进剂的性能添加剂。所述性能添加剂可包括金属减活剂、清净剂、分散剂、特压剂、抗磨剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、抑泡剂、反乳化剂、倾点下降剂、粘度改进剂、其它摩擦改进剂、密封溶胀剂及其混合物中的至少一种。在一个实施方案中，性能添加剂可单独或相互组合使用。

[0077] 存在的其它性能添加剂的总组合量可以为润滑剂组合物的0重量%至30重量%，或者1重量%至25重量%，或者2重量%至20重量%，或者3重量%至10重量%，或者4重量%至8重量%。尽管可存在一种或多种性能添加剂，通常性能添加剂以彼此不同的量存在。

[0078] 在润滑剂浓缩物(其与其它油组合整体或部分地形成最终润滑剂组合物)的情况



下,各种性能添加剂与具有润滑粘度的油和/或与稀释油的比通常为80:20-10:90重量计。

[0079] 除本发明琥珀酰亚胺酸改进剂外的摩擦改进剂可包括脂肪胺、酯如甘油酯、脂肪亚磷酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪环氧化物、硼酸化脂肪环氧化物、烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、 $\alpha$ -羟基羧酸化合物的酯和酰胺、脂肪酸的金属盐、脂肪咪唑啉、羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物、烷基磷酸的胺盐、二硫代氨基甲酸铝或其混合物。

[0080] 摩擦改进剂还可包括材料如硫化脂肪化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸铝、二硫代氨基甲酸铝、向日葵油或多元醇与脂族羧酸的单酯。

[0081] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可选自胺的长链脂肪酸衍生物、长链脂肪酯或长链脂肪环氧化物;脂肪咪唑啉;烷基磷酸的胺盐;酒石酸脂肪烷基酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。在一个实施方案中,摩擦改进剂可以为长链脂肪酸酯。在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为单酯或二酯或其混合物,在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为甘油三酯。摩擦改进剂可以以润滑组合物的0重量%至6重量%,或者0.05重量%至4重量%,或者0.1重量%至2重量%或者0.2-8重量%存在。

[0082] 用作氧化抑制剂的示例抗氧化剂包括硫化烯烃、受阻酚、二芳基胺(例如二苯基胺,例如烷基化二苯胺)、苯基- $\alpha$ -萘胺、受阻酚酯、二硫代氨基甲酸铝及其混合物和衍生物。抗氧化剂化合物可单独或组合使用。

[0083] 二芳基胺或烷基化二芳基胺可以为苯基- $\alpha$ -萘胺(PANA)、烷基化二苯胺或烷基化苯基萘胺或其混合物。烷基化二苯胺可包括二壬基化二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基化二苯胺、二癸基化二苯胺、癸基二苯胺及其混合物。在一个实施方案中,二苯胺可包括壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺或其混合物。在一个实施方案中,烷基化二苯胺可包括壬基二苯胺或二壬基二苯胺。烷基化二芳基胺可包括辛基、二辛基、壬基、二壬基、癸基或二癸基苯基萘胺。

[0084] 硫化烯烃是熟知的商业材料,且基本无氮,即不包含氮官能的那些是容易得到的。可以硫化的烯烃化合物在性质上是多种多样的。它们包含至少一个烯键式双键,其定义为非芳族双键;即连接2个脂族碳原子的键。这些材料通常具有具有1-10,例如1-4,或者1或2个硫原子的硫键。

[0085] 无灰抗氧化剂可分别或组合使用。在本发明一个实施方案中,两种或更多种不同的抗氧化剂组合使用,使得存在各自至少0.1重量%的至少两种抗氧化剂且其中无灰抗氧化剂的组合量为0.5-5重量%。在一个实施方案中,可存在至少0.25-3重量%的各无灰抗氧化剂。

[0086] 抗氧化剂可以以润滑组合物的0重量%至15重量%,或者0.1重量%至10重量%,或者0.5重量%至5重量%,或者0.5重量%至3重量%,或者0.3重量%至1.5重量%存在。

[0087] 示例的清净剂包括碱、碱土和过渡金属与以下中的一种或多种的中性或过碱性牛顿或非牛顿碱性盐:酚盐、硫化酚盐、磺酸盐、羧酸、磷酸、单-和/或二-硫代磷酸、水杨苷、烷基水杨酸酯、salixarate或其混合物。中性清净剂具有约1的金属:清净剂(皂)摩尔比。过碱性清净剂具有超过1的金属:清净剂摩尔比,即金属含量多于提供清净剂的中性盐所需要的。在一个实施方案中,润滑剂组合物包含至少一种金属:清净剂摩尔比为至少3,在一个实施方案中,摩尔比达1.5的过碱性含金属清净剂。过碱性清净剂可具有至少5,或者至少8,或者至少12的金属:清净剂摩尔比。在一个实施方案中,过碱性清净剂为水杨酸盐清净剂。

[0088] 在一个实施方案中,碱或碱土金属过碱性清净剂包含钙、钠或镁清净剂或其组合。在一个实施方案中,金属清净剂包含钙清净剂。过碱性清净剂可以以0.1重量%至5重量%,或者0.2重量%至3重量%,或者0.4重量%至1.5重量%存在。

[0089] 示例的分散剂通常称为无灰型分散剂,因为在混入润滑油组合物中以前它们不包含成灰金属且当加入润滑剂和聚合分散剂中时它们通常不会贡献任何成灰金属。无灰型分散剂的特征是连接在较高分子量烃链上的极性基团。典型的无灰分散剂包括琥珀酰亚胺、膦酸盐及其组合。

[0090] 示例的琥珀酰亚胺分散剂可包括N-取代长链烯基琥珀酰亚胺及其后处理变体。美国专利Nos.3,215,707;3,231,587;3,515,669;3,579,450;3,912,764;4,605,808;4,152,499;5,071,919;5,137,980;5,286,823;5,254,649描述了形成这类分散剂及其组分的方法。后处理分散剂包括通过与材料如脲、硼、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、腈、环氧化物和磷化合物反应而进一步处理的那些。

[0091] 例如这类分散剂可如下制备:使 $C_3$ - $C_6$ 聚烯烃(例如聚丙烯、聚异丁烯、聚戊烯、聚庚烯)或其衍生物(例如氯化衍生物)与单或者 $\alpha$ , $\beta$ 不饱和-二羧酸或其酐(例如马来酸酐或琥珀酸酐)反应以产生酰化 $C_3$ - $C_6$ 聚亚烷基化合物,使其与不同于本发明的胺如伯胺或多胺,例如聚乙烯胺、芳族胺或聚醚胺反应以产生分散剂。

[0092] 聚异丁烯(PIB)已知是多方面存在的。末端亚乙烯基,也称为甲基亚乙烯基结构部分在不存在自由基引发剂或卤素促进剂下容易与酰化剂反应。具有大于50%甲基亚乙烯基含量的PIB可确定为高亚乙烯基。在一个实施方案中,润滑组合物可包含衍生自高亚乙烯基聚异丁烯的分散剂。

[0093] 其它示例分散剂可衍生自聚异丁烯、胺和氧化锌以形成与锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺络合物。

[0094] 在一个实施方案中,无灰分散剂为含硼的,即具有并入的硼并提供给润滑剂组合物硼。含硼分散剂可以以足以提供给润滑剂组合物至少25ppm硼、至少50ppm硼或至少100ppm硼的量存在。在一个实施方案中,润滑剂组合物不含含硼分散剂,即提供给最终配制剂不多于10ppm硼或者甚至少于1ppm硼。

[0095] 另一类无灰分散剂为美国专利No.5,330,667所述类型的酰化聚亚烷基多胺。

[0096] 另一类无灰分散剂为曼尼希碱。曼尼希分散剂为烷基苯酚与醛(尤其是甲醛)和胺(尤其是聚亚烷基多胺)的反应产物。烷基通常含至少30个碳原子。

[0097] 分散剂可以以润滑组合物的0.1重量%至15重量%,或者0.2重量%至10重量%,或者0.5重量%至8重量%,或者1.5重量%至6重量%存在。

[0098] 另一添加剂为抗磨剂。抗磨剂的实例包括含磷抗磨/特压剂如金属硫代磷酸盐、磷酸酯及其盐、含磷羧酸、酯、醚和酰胺,和亚磷酸盐。在某些实施方案中,磷抗磨剂可以以提供0.01-0.2或0.015-0.15或0.02-0.1或0.025-0.08%磷的量存在。通常,抗磨剂为二烷基二硫代磷酸锌(ZDP)。

[0099] 二烷基二硫代磷酸锌取决于其制备中所用的醇结构可描述为伯二烷基二硫代磷酸锌或仲二烷基二硫代磷酸锌。在一些实施方案中,本发明组合物包含伯二烷基二硫代磷酸锌。在一些实施方案中,本发明组合物包含仲二烷基二硫代磷酸锌。在一些实施方案中,本发明组合物包含伯和仲二烷基二硫代磷酸锌的混合物。在一些实施方案中,组分(b)为伯

和仲二烷基二硫代磷酸锌的混合物,其中伯二烷基二硫代磷酸锌与仲二烷基二硫代磷酸锌的比(基于重量)为至少1:1,或者甚至至少1:1.2,或者甚至至少1:1.5或1:2,或者1:10。在一些实施方案中,组分(b)为伯和仲二烷基二硫代磷酸锌的混合物,即为至少50重量%伯二烷基二硫代磷酸锌,或者甚至至少60、70、80或者甚至90重量%伯二烷基二硫代磷酸锌。在一些实施方案中,组分(b)不含伯二烷基二硫代磷酸锌。

[0100] 可溶于油中的特压剂(EP)包括含硫和含氯硫的EP剂、氯化烃EP剂和磷EP剂。这类EP剂的实例包括氯化蜡;硫化烯烃(例如硫化异丁烯)、有机硫化物和多硫化物,例如二苄基二硫化物、双-(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、硫化的油酸甲酯、硫化烷基酚、二巯基噻二唑、硫化二戊烯、硫化萘烯和硫化第尔斯阿尔德加合物;磷硫化烃,例如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物;磷酸酯,例如二烃和三烃亚磷酸酯,例如亚磷酸二丁酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸戊基苯酯;亚磷酸二戊基苯酯、亚磷酸十三烷基酯、亚磷酸二硬脂基酯和聚亚丙基取代苯酚亚磷酸酯;金属硫代氨基甲酸盐如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡;烷基和二烷基磷酸或衍生物的胺盐,包括例如二烷基二硫代磷酸与氧化丙烯的反应产物,随后与 $P_2O_5$ 进一步反应的胺盐;及其混合物(如例如美国专利No.3,197,405所述)。

[0101] 示例的腐蚀抑制剂可包括辛酸辛胺、十二碳烯基琥珀酸或酐和脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物;金属减活剂,包括苯并三唑衍生物、噻二唑如二巯基噻二唑及其衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑和2-烷基二硫代苯并噻唑。其它聚醚化合物,例如衍生自氧化乙烯、氧化丙烯的PAGS,包括聚乙二醇的**Synalox**<sup>®</sup>(Dow)族100-120B。

[0102] 合适的抑泡剂包括聚硅氧烷、丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯且任选进一步包含乙酸乙烯酯的共聚物;和反乳化剂,包括聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物。

[0103] 倾点下降剂,包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺;和密封溶胀剂,包括Exxon Necton-37<sup>TM</sup>(FN 1380)和Exxon Mineral Seal Oil(FN 3200);也可用于示例的润滑剂组合物或润滑剂浓缩物中。

[0104] 在一个实施方案中,示例的润滑剂组合物或润滑剂浓缩物不含硫化烯烃和胺磷酸盐。“不含”意指这些成分单独或组合地合计为润滑剂组合物的少于0.01%、少于0.001%或甚至0%。

#### [0105] 工业应用

[0106] 在示例实施方案的一个方面中,提高内燃机中的静态摩擦而不提高,或者最小化或者至少保持动态摩擦的方法可包括使内燃机的接触表面与示例润滑剂组合物接触。接触表面可包含钢表面和钢合金表面或者铝表面或铝合金表面中的至少一种。润滑剂组合物可插入接触表面与在内燃机的操作期间相对于接触表面移动的第二表面之间。

[0107] 另一方面,润滑剂组合物用于包含滑动接触的第一和第二滑动元件的内燃机中,各个滑动元件限定各自的滑动表面,其中至少一个相对于另一滑动表面滑动。至少一个滑动表面由钢(或钢的合金)或者类金刚石碳(DLC)材料或其组合形成。润滑剂组合物插入滑动表面之间以在滑动期间润滑它们。润滑剂组合物包含具有润滑粘度的油以及烃基取代琥珀酸酐和氨基酸的反应产物以保持静态摩擦。

[0108] 钢合金为其中钢与总量为1.0-50重量%的一种或多种元素形成合金,通常以改进

其机械性能的合金。因此,示例的钢表面或钢合金表面包含至少50重量%铁。用于形成钢合金的示例元素可选自锰、镍、铬、钼、钒、硅、硼、铝、钴、铜、铈、铌、钛、钨、锡、锌、铅、锆及其组合。

[0109] 类金刚石碳表面可例如根据美国公开No.20110028361及其中引用的参考文献所述方法形成,通过引用将其公开内容全部并入本文中。

[0110] 齿轮通常具有铁基合金,在一些实施方案中,可经受渗碳处理或碳氮化处理。构成齿轮的铁基合金的种类可根据齿轮的用途适当地选择。作为铁基合金,在成膜处理期间的温度(约200C)下不能软化且具有韧性并且可热处理的那些是合适的。铁基合金的典型实例为用于机器结构用途的碳壳硬化钢,例如S09CK、S15CK、S20CK等,和用于机器结构用途的合金壳硬化钢,例如镍铬基合金,例如SNC415、SNC815等,镍铬钼基合金,例如SNCM220、SNCM415、SNCM420、SNCM616、SNCM815等,铬基合金,例如SCr415、SCr420等,铬钼基合金,例如SCM 415、SCM418、SCM420、SCM421、SCM 822等,以及锰基和锰铬基合金,例如SMn420、SMnC420等。合金的以上实例适当地用作本发明齿轮的铁基合金。以上合金的上述符号(例如S09CK)根据日本工业标准。

[0111] 该方法和示例润滑剂组合物可供入机械装置,例如摩托车的发动机中,并用于在机械装置的正常操作期间润滑齿轮和湿式离合器中的至少一个。

[0112] 在几个实施方案中,合适的润滑剂组合物包含以如表I所示范围存在的组分(基于活性物质)。

[0113] 表I

	实施方案(润滑剂组合物的重量%)		
	A	B	C
[0114] 摩擦改进添加剂	0.01-2	0.1-1	0.3-0.6
其它性能添加剂	0-20	0.5-20	4-15
具有润滑粘度的油	30-99	40-98	60-95
组分总计	100	100	100

## 实施例

[0115] 制备实施例1 (PREP1)

[0116] 将具有机械搅拌器、热电偶套管、液面下氮气入口和具有冷凝器的迪安斯达克分水器的2L四颈烧瓶中装入被琥珀酸酐取代的1000Mn聚异丁烯(600g)和稀释油(600g)。然后将该混合物搅拌并加热至150℃。经1.5小时加入5-氨基水杨酸(79.6g),然后将反应温度提高至170℃并保持另外5.5小时。此时将反应混合物冷却并且不经进一步提纯而使用。

[0117] 实施例1

[0118] 组合物通过将如表1所示的添加剂混入润滑剂中而制备。表1中的量基于无油显示。

[0119] 表1

[0120]	添加剂(重量%)	基线	本发明实施例1	对比例1
	琥珀酰亚胺酸	0	0.75	0
	市售的烯基酰胺	0	0.1	0.1

[0121] 摩擦试验

[0122] 使用SAE#2摩擦试验机使润滑剂组合物经受如JASO T904:2006所述离合器系统摩擦试验。湿式离合器性能通过作为关于摩托车应用的改良SAE#2摩擦试验,相对于高摩擦(JAFRE A)和低摩擦(JAFRE B)参比油评估润滑组合物的摩擦行为而测量。该试验评估3个主要离合器参数:涉及离合器滑动的静态摩擦;涉及离合器感觉/吸收的动态摩擦;和涉及同步时间的停止时间。然后对润滑组合物指定离合器性能指数,其可分类为JASO MA、MA1或MA2(适于湿式离合器应用的高摩擦)或者JASO MB(低摩擦,更适于干式离合器应用)。对于要求JASO MA2的润滑组合物,所有指数必须落入如下表2中所述关于类别指定的值内。

[0123] 表2

[0124]	参数	指数	JASO MA2
	动态摩擦指数	DFI	$1.8 \leq DFI < 2.5$
	静态摩擦指数	SFI	$1.7 \leq SFI < 2.5$
	停止时间指数	STI	$1.9 \leq STI < 2.5$

[0125] 所得试验结果如下表3中:

[0126] 表3

[0127]	参数	基线	本发明实施例1	对比例1
	DFI	1.90	2.35	1.88
	SFI	1.92	1.76	1.42
	STI	1.95	2.22	1.91

[0128] 总之,结果显示用于具有曲轴箱、齿轮和湿式离合器中至少一个的内燃机的润滑组合物中本发明摩擦改进添加剂的存在提供提高的静态摩擦而不会提高,或者最小化或者至少保持动态摩擦,同时满足JASO MA2规格。

[0129] 在该说明书中,如本文所用术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言,它指主要包含碳和氢原子并通过碳原子连接在分子的其余部分上且不排除其它原子或基团以不足以减损具有主要烃性质的分子的比例存在的基团。一般而言,对于每10个碳原子,烃基中存在不多于2个,在一个方面中,不多于1个非烃取代基;通常,烃基中不存在非烃取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义提供于美国专利号6,583,092中。

[0130] 此将以上提及的各个文件通过引用并入本发明。除实施例中外,或如果另外明确指出,该说明书中所有描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的数量应当理解为通过措辞“约”修饰。除非另有说明,本文提及的各个化学品或组合物应当理解为商品级材料。然而,除非另有说明,各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可与任何其它元素的范围或量一起使用。