



(21) 申请号 201811230031.0

(22) 申请日 2018.10.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109705956 A

(43) 申请公布日 2019.05.03

(30) 优先权数据
15/793,401 2017.10.25 US

(73) 专利权人 雅富顿化学公司
地址 美国弗吉尼亚州里士满春街500,
23219

(72) 发明人 保罗·兰塞姆 纪尧姆·卡朋特

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

F01M 11/10 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101679903 A, 2010.03.24

CN 106459812 A, 2017.02.22

CN 106459818 A, 2017.02.22

WO 9921902 A1, 1999.05.06

WO 9612746 A1, 1996.05.02

审查员 潘嘉伟

权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

增强发动机油的磨损保护的分散剂粘度指数改进剂

(57) 摘要

一种发动机油组合物,其包括:大于50wt%的选自III类、IV类或V类基础油和其混合物的润滑粘度的基础油;0.1wt%-10wt%的分散剂粘度指数改进剂,所述粘度指数改进剂为烯烃共聚物、酰化剂和多胺的反应产物;一种或多种含钙洗涤剂,所述含钙洗涤剂为所述发动机油组合物提供约900ppmw至约2500ppmw的钙;和一种或多种含钼化合物。所述发动机油组合物的SAE粘度等级为0W-X或5W-X,其中X=16、20、30或40;磷为约500ppmw至约1000ppmw;和如通过ASTM D874测量的总硫酸化灰分含量不大于1.2wt%。还描述使用所述发动机油组合物润滑或操作所述发动机的方法。

1. 一种发动机油组合物,其包含:

a) 以所述发动机油组合物的总重量计大于50wt%的润滑粘度的基础油,其中所述基础油选自以下组成的组:III类基础油、IV类基础油、V类基础油和其混合物;

b) 以所述发动机油组合物的总重量计0.5wt%-8.0wt%的分散剂粘度指数改进剂,其中所述分散剂粘度指数改进剂为烯烃共聚物、酰化剂和多胺的反应产物,其中所述烯烃共聚物是乙烯与一种或多种 C_3-C_{28} 烯烃的共聚物,其数均分子量为30,000g/mol至150,000g/mol;

c) 一种或多种含钙洗涤剂,其中以所述发动机油组合物的总重量计,所述一种或多种含钙洗涤剂为所述发动机油组合物提供1000ppmw至2200ppmw的钙;和

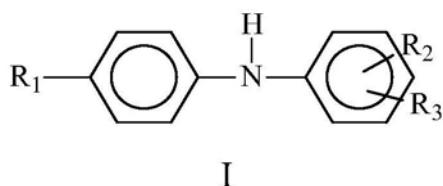
d) 一种或多种含钼化合物,其量足以向所述发动机油组合物提供1ppmw至550ppmw的钼;和

e) 0.1wt.%至10wt.%的含氮分散剂,其中来自洗涤剂的总金属与来自分散剂的总氮的重量比小于2.5;

其中所述发动机油组合物的SAE粘度等级为0W-X或5W-X,其中X=16、20、30或40;磷为500ppmw至1000ppmw;以及通过ASTM D874测量的总硫酸化灰分含量不大于1.2wt%,两者均以所述发动机油组合物的总重量计,

其中所述多胺为选自由以下组成的组的一种或多种胺:

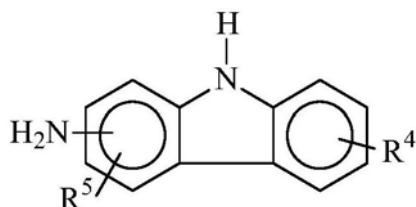
(a') 由式(I)表示的N-芳基苯二胺:



其中 R_1 为氢、-NH-芳基、-NH-芳基烷基、-NH-烷基或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、羟基烷基和氨基烷基的具有4至24个碳原子的支链或直链基团; R_2 为 $-NH_2$ 、 $CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 CH_2 -芳基- NH_2 ,其中n的值为1至10;并且 R_3 选自氢、具有4至24个碳原子的烷基、烯基、烷氧基、芳烷基和烷芳基;

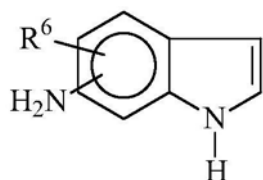
(b') 氨基噻唑,其选自由氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑组成的组;

(c') 由下式表示的氨基咪唑:



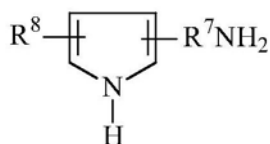
其中 R^4 和 R^5 表示氢或具有1至14个碳原子的烷基、烯基或烷氧基;

(d') 由下式表示的氨基吡啶:



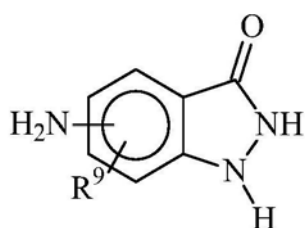
其中 R^6 表示氢或具有1至14个碳原子的烷基；

(e')由下式表示的氨基吡咯：



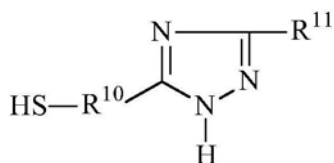
其中 R^7 为具有2-6个碳原子的二价亚烷基并且 R^8 为氢或具有1至14个碳原子的烷基；

(f')由下式表示的氨基吡唑啉酮：



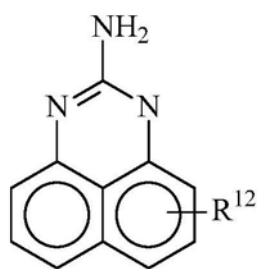
其中 R^9 为氢或具有1至14个碳原子的烷基；

(g')由下式表示的氨基噻三唑：



其中 R^{10} 可不存在,或为选自亚烷基、亚烯基、芳基亚烷基或亚芳基的 C_1-C_{10} 直链或支链亚烃基；并且 R^{11} 为氢或 C_1-C_{14} 烷基、烯基、芳烷基或芳基；

(h')由下式表示的氨基嘧啶：



其中 R^{12} 表示氢或具有1至14个碳原子的烷基或烷氧基；和

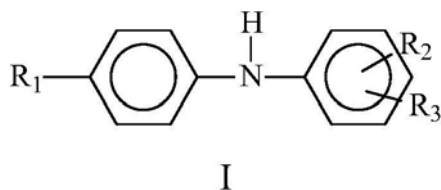
(i')氨基烷基咪唑。

2. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中来自洗涤剂的总金属与来自分散剂的总氮的比率小于2.0。

3. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述基础油包含III类基础油、IV类基础油或其混合物。

4. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述酰化剂为具有至少一个羧酸或羧酸酐基团的烯属不饱和酰化剂。

5. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述酰化剂为马来酸酐。
6. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述多胺为式I的N-芳基苯二胺:



其中 R_1 为氢、-NH-芳基、-NH-芳基烷基、-NH-烷基或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、羟基烷基和氨基烷基的具有4至24个碳原子的支链或直链基团; R_2 为 $-NH_2$ 、 $CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 CH_2 -芳基- NH_2 ,其中n的值为1至10; R_3 选自氢、具有4至24个碳原子的烷基、烯基、烷氧基、芳烷基和烷芳基。

7. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述多胺选自以下组成的组:N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺和N-苯基-1,2-苯二胺。

8. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述乙烯与一种或多种 $C_3-C_{28}\alpha$ 烯烃的共聚物包含10wt%-80wt%的乙烯和20wt%-90wt%的所述一种或多种 $C_3-C_{28}\alpha$ 烯烃。

9. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述乙烯与一种或多种 $C_3-C_{28}\alpha$ 烯烃的共聚物每1000数均分子量单位的聚合物主链含有0.14至6.86个羧基。

10. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其进一步包含选自以下组成的组的一种或多种组分:摩擦改进剂、抗磨损剂、抗氧化剂、消泡剂、加工油和倾点下降剂。

11. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述发动机油组合物不含除权利要求1所述的分散剂粘度指数改进剂之外的额外粘度指数改进剂。

12. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述发动机油组合物不含摩擦改进剂。

13. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中以所述发动机油组合物的总重量计,所述含钙洗涤剂包含苯酚钙,其量足以为所述发动机油组合物递送至少300ppm的钙。

14. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,其中所述含钙洗涤剂包含含钙洗涤剂的混合物,其中大于50%的所述洗涤剂的混合物为磺酸钙洗涤剂。

15. 根据权利要求1所述的发动机油组合物,以所述发动机油组合物的总重量计,其包含0.1wt%至5wt%的所述分散剂粘度指数改进剂。

16. 一种改进发动机磨损保护的方法,其包括用根据权利要求1至15中任一项所述的发动机油组合物润滑所述发动机的步骤。

17. 一种操作发动机的方法,其包含以下步骤:

用根据权利要求1至15中任一项所述的发动机油组合物润滑所述发动机;和
操作所述发动机。

增强发动机油的磨损保护的分散剂粘度指数改进剂

技术领域

[0001] 本公开涉及含有多官能烯烃共聚物粘度指数改进剂的发动机油。更具体地,包含多官能烯烃共聚物粘度指数改进剂的发动机油组合物可提供良好的增稠能力、极好的分散性、改进的烟灰处理、磨损保护和活塞清洁度中的一种或多种。

背景技术

[0002] 近年来,对燃料经济性的重视程度有所提高。提高车辆燃料经济性的一种方法是设计新的润滑油,其减少摩擦并且具有较低的高温高剪切("HTHS")粘度,同时维持满足耐久性良好的膜厚度。试图提高燃料经济性并且减少车辆CO₂排放,通过原始设备制造商(Original Equipment Manufacturer,OEM)的低粘度等级的使用 and 规定正变得越来越普遍。在欧洲,一些OEM正考虑用于客车汽油和柴油车辆的0W-xx和5W-xx粘度等级。举例来说,大众汽车(VW)和宝马(Bayerische Motoren Werke,BMW)的规格为0W-20。BMW规格被称为LL-14FE+。

[0003] 提供具有这些降低粘度等级的发动机油的一个挑战是保持发动机清洁度。这类发动机油必须能够减少发动机淤渣并且提供良好的烟灰处理和磨损保护,同时提供期望燃料经济性益处。应在维持低水平硫酸化灰分和磷以及确保密封相容性时实现这些目标。粘度指数改进剂("VII")在配制具有这些期望特性的发动机油中起重要作用。需要提供具有满足这些要求的低粘度等级的新发动机油。

[0004] 这些低粘度级发动机油的另一个挑战是一些OEM要求或将要求发动机油通过OM646LA发动机磨损测试。因此,在一些情况下,发动机油配制物必须适合于通过此测试的若干要求。

[0005] 随油温的升高,发动机油的粘度通常降低,并且随油温的降低,油的粘度通常增加。现代发动机通常在高温下操作。重要的是在发动机在这些高温下操作时将发动机油的粘度维持在特定范围内以适当地润滑发动机的运动部件。另外,当发动机不运行时,发动机油可能暴露于来自环境的低温。在这些条件下,油的粘度必须维持足够低,使得油将在发动机起动条件下遇到的温度下流动。通过SAE J300标准规定各种温度的可接受的油粘度范围。

[0006] 当用于发动机时,发动机油也遇到高剪切速率。文献报道,剪切率高达 10^6 s^{-1} 。在高温高剪切(HTHS)条件下润滑剂的粘度行为可对燃料经济性有影响。由于在发动机操作期间在发动机表面的边界处形成较厚的油膜,具有相对高的HTHS粘度的流体通常表现出差的燃料经济性。相反,具有相对低的HTHS粘度的流体可形成较薄的油膜,从而提供改进的燃料经济性。

[0007] 在不添加添加剂如VII的情况下,基础油通常不满足SAE J300的粘度要求。VII可用于降低润滑剂粘度随温度变化的程度,并且通常用于配制符合SAE J300标准的油。合适的VII通常包括可衍生自乙烯-丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、氢化苯乙烯-丁二烯共聚物、聚异丁烯等的聚合材料。

[0008] 乙烯-丙烯共聚物通常用作用于发动机油的VII。这类共聚物的乙烯含量可在为45摩尔%至85摩尔%的范围内。通常使用衍生自含有60摩尔%乙烯的这类共聚物的VII,并且需要相对高的油处理率以便满足SAE J300要求。衍生自含有高于约65摩尔%乙烯至85摩尔%乙烯的这类共聚物的VII由于其较大的增稠能力通常需要比含有约60摩尔%乙烯的那些较低的油处理率以便满足SAE J300要求。

[0009] US 2013/0172220 A1涉及用于润滑油组合物的添加剂,其为以下的反应产物:(a) 油溶性乙烯- α -烯烃共聚物,其包含10wt%至小于80wt%的乙烯和大于20wt%至90wt%的至少一种 C_3 - C_{28} α -烯烃。共聚物的数均分子量为约5,000至120,000,并且与0.5重量%-5.0重量%的具有至少一个羧酸或酸酐基团的烯属不饱和酰化剂反应或接枝,并且与(b) 下式经羟基取代的聚(氧化亚烷基)单胺反应:

[0010] $R_1 - (O - CHR_2 - CHR_3)_x - A$

[0011] 其中 R_1 为具有约1至约35个碳原子的烷基; R_2 和 R_3 各自独立地为氢、甲基或乙基; A 为氨基、 $-CH_2$ -氨基或具有约1-10个碳原子的N-烷基氨基,并且 x 为2至约45的整数。

[0012] 美国专利第6,107,257号涉及用于润滑油组合物的添加剂,其包含多官能烯烃共聚物粘度指数改进剂。马来酸酐在存在溶剂的情况下反应或接枝到乙烯-丙烯共聚物主链上,并且然后在存在表面活性剂的情况下使接枝共聚物与多胺如N-芳基苯二胺反应,以提供多官能烯烃共聚物粘度指数改进剂。实例I和II举例说明了高度接枝的多官能烯烃共聚物,据称其表现出降低的边界摩擦并且改进燃料经济性。

[0013] 美国专利号6,528,461涉及一种润滑粘度的油,包括聚合的乙烯- α -烯烃共聚物衍生的分散剂和钼化合物。据说乙烯- α -烯烃共聚物分散剂提供改进的边界摩擦性能。实施例2A-2D使用通过将马来酸酐接枝到乙烯-丙烯共聚物上并随后使接枝共聚物与N-苯基-1,4-苯二胺(NPPDA)反应制备的分散剂。

[0014] 美国专利第8,093,189号涉及润滑油组合物,其含有有效量的某些烯烃共聚物分散剂粘度指数改进剂,所述粘度指数改进剂抑制在重型柴油发动机中的冷却剂引起的油过滤器堵塞。专利的实例1公开一种润滑油,其含有与马来酸酐反应或接枝并且随后与N-苯基-1,4-苯二胺反应的乙烯-丙烯共聚物。

[0015] 仍然需要提供符合SAE J300标准并通过OM646LA发动机磨损测试,同时还提供改进的燃料经济性的替代或改进的发动机油组合物。本发明提供发动机油组合物,其包括通过OM646LA发动机磨损试验,并且可提供改进的磨损保护、改进的燃料经济性以及可接受的烟灰处理和/或发动机清洁度中的一种或多种的接枝的多官能烯烃共聚物。

发明内容

[0016] 如上文阐述,本公开涉及一种发动机油组合物,其包含:

[0017] a) 大于50wt%的润滑粘度的基础油,其中基础油包含III类、IV类和V类基础油,或其混合物;和

[0018] b) 以发动机油组合物的总重量计0.1wt%-10wt%的分散剂粘度指数改进剂,其中分散剂粘度指数改进剂为烯烃共聚物与酰化剂和多胺的反应产物;

[0019] c) 一种或多种含钙洗涤剂,其中以发动机油组合物的总重量计,一种或多种含钙洗涤剂为发动机油组合物提供约900ppmw至约2500ppmw的钙;

[0020] d) 一种或多种含钼化合物;和

[0021] 其中发动机油组合物的SAE粘度等级为0W-X或5W-X,并且X=16、20、30或40;磷为约500ppmw至约1000ppmw;并且如通过ASTM D874测量的总硫酸化灰分含量不大于1.2wt%,两者均以发动机油组合物的总重量计。

[0022] 在前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,发动机油组合物可进一步包含含氮分散剂或至多10wt%的含氮分散剂。

[0023] 在每个前述实施例中,发动机油组合物的来自洗涤剂的总金属与来自分散剂的总氮的比率可小于2.5。在每个前述实施例中,来自洗涤剂的总金属与来自分散剂的总氮的比率可小于2.0。

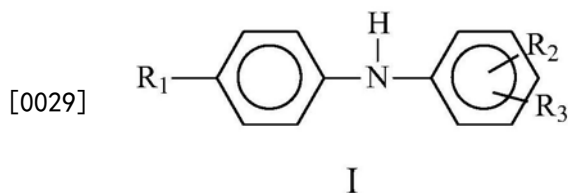
[0024] 在每个前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,一种或多种含钙洗涤剂可为发动机油组合物提供约1000ppmw至约2200ppmw的钙。在每个前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,一种或多种含钙洗涤剂可为发动机油组合物提供约1100ppmw至约2000ppmw的钙。

[0025] 在每个前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,含钙洗涤剂可包含足以向发动机油组合物递送至少300ppmw的钙,或至少350ppmw的钙,或至少400ppmw,或至少500ppmw的钙的钙的一定量的苯酚钙。

[0026] 在每个前述实施例中,基础油可包含III类基础油、IV类基础油或其混合物。

[0027] 在每个前述实施例中,酰化剂可为具有至少一个羧酸或酸酐基团的烯属不饱和酰化剂。在每个前述实施例中,酰化剂可为马来酸酐。

[0028] 在每个前述实施例中,多胺可为式I的N-芳基苯二胺:



[0030] 其中 R_1 为氢、-NH-芳基、-NH-芳烷基、-NH-烷基或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、羟基烷基和氨基烷基的具有4至24个碳原子的支链或直链基团; R_2 为-NH₂、CH₂-(CH₂)_n-NH₂或CH₂-芳基-NH₂,其中n的值为1至10; R_3 选自氢、具有4至24个碳原子的烷基、烯基、烷氧基、芳烷基和烷芳基。

[0031] 在每个前述实施例中,多胺可选自以下组成的组:N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺和N-苯基-1,2-苯二胺。

[0032] 在上述每个实施例中,烯烃共聚物可为乙烯和一种或多种C₃-C₂₈ α -烯烃的共聚物。在上述每个实施例中,共聚物可为乙烯和一种或多种C₃-C₂₈ α -烯烃的共聚物,共聚物的数均分子量可为5,000至150000amu和/或各自以发动机油组合物的总重量计,共聚物可包含10wt%-80wt%的乙烯和20wt%-90wt%的一种或多种C₃-C₂₈ α -烯烃。在上述每个实施例中,乙烯和一种或多种C₃-C₂₈ α -烯烃的共聚物可每1000数均分子量单位聚合物主链含有0.14至6.86个羧基。

[0033] 在每个前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,发动机油组合物可进一步包含不大于10wt%的至少一种分散剂。

[0034] 在每个前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,发动机油组合物可具有不

大于0.03wt%的总硫含量。

[0035] 在每个前述实施例中,发动机油组合物可进一步包含选自以下的一种或多种组分:摩擦改进剂、抗磨损剂、抗氧化剂、消泡剂、加工油和倾点下降剂。

[0036] 在每个前述实施例中,发动机油组合物可以不含除了权利要求1所述的分散剂粘度指数改进剂之外的额外粘度指数改进剂。

[0037] 在每个前述实施例中,发动机油组合物可不含摩擦改进剂。

[0038] 在每个前述实施例中,含钙洗涤剂可包含含钙洗涤剂的混合物,其中以含钙洗涤剂的总重量计,大于50wt%的混合物为磺酸钙洗涤剂。

[0039] 在每个前述实施例中,以发动机油组合物的总重量计,发动机油组合物可包含约0.1wt%至约5wt%的分散剂粘度指数改进剂。

[0040] 本发明还大体上涉及一种用于改进发动机磨损保护的方法,其包含用发动机油组合物润滑所述发动机的步骤,所述发动机油组合物包含:

[0041] 以发动机油组合物的总重量计,大于50wt%的润滑粘度的基础油;和

[0042] 添加剂组合物,其包括:

[0043] a) 以发动机油组合物的总重量计,0.1wt%-20wt%的分散剂粘度指数改进剂,其中分散剂粘度指数改进剂为烯烃共聚物、酰化剂和多胺的反应产物;和

[0044] b) 一种或多种含钙洗涤剂,其中所述一种或多种含钙洗涤剂以发动机油组合物的总重量计为发动机油组合物提供至少900ppmw的钙;和

[0045] 其中发动机油组合物的SAE粘度等级为0W或5W,磷为约50ppmw至约1000ppmw,并且如通过ASTM D874测量的总硫酸化灰分含量不大于1.2wt%,两者均以发动机油组合物的总重量计。

[0046] 本发明还大体上涉及一种操作发动机的方法,包括用发动机油组合物润滑发动机的步骤,所述发动机油组合物包括:

[0047] 以发动机油组合物的总重量计,大于50wt%的润滑粘度的基础油;和添加剂组合物,其包括:

[0048] 以发动机油组合物的总重量计,0.1wt%-20wt%的分散剂粘度指数改进剂,其中分散剂粘度指数改进剂为烯烃共聚物、酰化剂和多胺的反应产物;和

[0049] 一种或多种含钙洗涤剂,其中以发动机油组合物的总重量计,所述一种或多种含钙洗涤剂为发动机油组合物提供至少900ppmw的钙;和

[0050] 其中发动机油组合物的SAE粘度等级为0W或SW,磷含量为约50ppmw至约1000ppmw,并且如通过ASTM D874测量的总硫酸化灰分含量不大于1.2wt%,两者均以发动机油组合物的总重量计;和

[0051] 操作发动机。

[0052] 提供以下术语定义以便阐明本文使用的某些术语的含义。

[0053] 术语“油组合物”、“润滑组合物”、“润滑油组合物”、“润滑油”、“润滑剂组合物”、“润滑组合物”、“完全配制的润滑剂组合物”、“润滑剂”、“曲轴箱油”、“曲轴箱润滑剂”、“发动机油”、“发动机润滑油”、“马达油”和“马达润滑油”被认为是同义的完全可互换的术语,是指包含主要量的基础油加次要量的添加剂组合物的成品发动机油产品。

[0054] 如本文所用,术语“添加剂包”、“添加剂浓缩物”、“添加剂组合物”、“发动机油添加

剂包”、“发动机油添加剂浓缩物”、“曲轴箱添加剂包”、“曲轴箱添加剂浓缩物”、“马达油添加剂包装”、“马达油浓缩物”被认为是同义的完全可互换的术语,是指不包括主要量的基础油料混合物的发动机油组分的部分。添加剂包可包括或可不包括粘度指数改进剂或倾点下降剂。

[0055] 术语“高碱性”涉及金属盐,例如碘酸、羧酸、水杨酸和/或酚的金属盐,其中存在的金属量超过化学计量的量。这些盐可具有超过100%的转化水平(即,它们可包含大于将酸转化为其“正常”、“中性”盐所需的理论金属量的100%)。表达“金属比”,通常缩写为MR,用于表示根据已知的化学反应性和化学计量,在高碱性盐中金属的总化学当量的金属与在中性盐中的化学当量的金属的比率。在正常或中性盐中,金属比为一,而在高碱性盐中,MR大于一。它们通常被称为高碱性、超碱性或超级碱性盐,并且可为有机硫酸、羧酸、水杨酸和/或酚的盐。

[0056] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其普通含义使用,这是所属领域技术人员公知的。具体地,它是指具有直接附接到分子其余部分并且主要具有烃特征的碳原子的基团。烃基的实例包括:

[0057] (a) 烃取代基,即脂肪族(例如,烷基或烯基)、脂环族(例如,环烷基、环烯基)取代基,和经芳香族、脂肪族和脂环族取代的芳香族取代基,以及其中环是由分子的另一部分完成的环取代基(例如两个取代基一起形成脂环部分);

[0058] (b) 经取代的烃取代基,即取代基含有在本发明的背景下不改变主要烃取代基的非烃基(例如卤基(尤其氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、氨基、烷基氨基和硫氧基);和

[0059] (c) 杂取代基,即取代基在本发明的背景下虽然具有主要烃特征,但在原本由碳原子组成的环或链中含有除碳之外的原子。杂原子可包括硫、氧和氮,并且涵盖取代基,如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。通常,对于在烃基中的每十个碳原子,将存在不超过两个,例如,不超过一个非烃取代基;通常,在烃基中不存在非烃取代基。

[0060] 除非另有明确说明,否则如本文所用的术语“重量百分比”意指所述组分占整个组合物重量的百分比。

[0061] 本文使用的术语“可溶的”、“油溶性的”或“可分散的”可以但不一定表示化合物或添加剂可溶、可溶解,可混溶或能够以所有比例悬浮在油中。然而,前述术语确实意味它们例如可溶,可悬浮,可溶解或稳定地分散在油中,其程度足以在使用油的环境中发挥其预期作用。此外,如果需要,额外并入其它添加剂还可允许并入更高含量的特定添加剂。

[0062] 如本文所用的术语“TBN”用于表示通过ASTM D2896或ASTM D4739或DIN 51639-1的方法测量的以mg KOH/g为单位的总碱值。

[0063] 本文所用的术语“烷基”是指直链、支链、环状和/或取代的约1至约100个碳原子的饱和链部分。

[0064] 本文所用的术语“链烯基”是指直链,支链,环状和/或取代的约3至约10个碳原子的不饱和链部分。

[0065] 本文所用的术语“芳基”是指单环和多环芳香族化合物,其可包括烷基、烯基、烷芳基、氨基、羟基、烷氧基、卤素取代基和/或杂原子,包括但不限于氮、氧、和硫。

[0066] 本文所用的术语“共聚物”.....

[0067] 术语“基本上不含”意指包括次要量的元素或化合物,如可能导致一种或多种这类元素或化合物存在的不可避免的杂质,但是这些不以影响新颖和本公开的基本特征的量存在。

[0068] 本说明书的发动机油、组分的组合或单个组分可适用于各种类型的内燃发动机。合适的发动机类型可包括但不限于重型柴油机,轿车,轻型柴油机,中速柴油机或船用发动机。内燃发动机可为柴油燃料发动机、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机、生物燃料发动机、混合柴油/生物燃料燃料发动机、混合汽油/生物燃料燃料发动机、乙醇燃料发动机、混合汽油/乙醇燃料发动机、压缩天然气(CNG)燃料发动机或其混合物。柴油发动机可为压缩点火发动机。汽油发动机可为火花点火发动机。内燃发动机也可与电力或电池电源组合使用。如此配置的发动机通常被称为混合动力发动机。内燃发动机可为2冲程、4冲程或旋转发动机。合适的内燃发动机包括船用柴油发动机(如内陆船)、航空活塞发动机、低负荷柴油发动机和摩托车、机动车、机车和卡车发动机。

[0069] 内燃发动机可含有铝合金、铅、锡、铜、铸铁、镁、陶瓷、不锈钢、复合材料和/或其混合物中的一种或多种的组分。组分可涂覆有例如类金刚石碳涂层、润滑涂层、含磷涂层、含钼涂层、石墨涂层、含纳米颗粒的涂层和/或它们的混合物。铝合金可包括硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料。在一个实施例中,铝合金为硅酸铝表面。如本文所用,术语“铝合金”旨在与“铝复合材料”同义且描述包含铝和另一种组分的组件或表面,所述铝和另一种组分在微观或近似微观层面上互混或反应,不论其详细结构。这将包括具有除铝之外的金属的任何常规合金以及具有非金属元素的复合或合金状结构或具有陶瓷类材料的化合物。

[0070] 为了确保发动机的平稳操作,发动机油在润滑发动机中的各种滑动部件中起着重要作用,例如,活塞环/汽缸套、曲轴和连杆的轴承、包括凸轮和阀抬升器的阀机构等。发动机油还可在冷却发动机内部和分散燃烧产物中起作用。发动机油的另外可能功能可包括防止或减少生锈和腐蚀。

[0071] 发动机油的主要考虑因素是防止发动机中部件的磨损和卡咬。润滑的发动机部件大多处于流体润滑状态,但是阀系统和活塞的顶部和底部死点可能处于边界和/或薄膜润滑状态。在发动机中这些部件之间的摩擦可能导致显著的能量损失,从而降低燃料效率。

[0072] 用于内燃发动机的发动机油组合物可适用于任何发动机润滑剂,与硫、磷或硫酸化灰分(ASTM D-874)含量无关。发动机油润滑剂的硫含量可为约1wt%或更少,或约0.8wt%或更少,或约0.5wt%或更少,或约0.3wt%或更少,或约0.2wt%或更少。在一个实施例中,硫含量可为约0.001wt%至约0.5wt%,或约0.01wt%至约0.3wt%。磷含量可为约0.2wt%或更少,或约0.1wt%或更低,或约0.085wt%或更少,或约0.08wt%或更少,或甚至约0.06wt%或更少,约0.055wt%或更少,或约0.05wt%或更少。在一个实施例中,磷含量可为约50ppm至约1000ppm,或约325ppm至约850ppm,或约450ppm至约820ppm。总硫酸化灰分含量可为约2wt%或更少,或约1.5wt%或更少,或约1.1wt%或更少,或约1wt%或更少,或约0.8wt%或更少,或约0.5wt%或更少。在一个实施例中,硫酸化灰分含量可为约0.05wt%至约1.2wt%,或约0.1wt%或约0.2wt%至约0.45wt%。在另一个实施例中,硫含量可为约0.4wt%或更少,磷含量可以为约0.08wt%或更少,硫酸化灰分为约1.2wt%或更少。在另一个实施例中,硫含量可为约0.3wt%或更少,磷含量为约0.08wt%或更少,硫酸化灰分可为约0.8wt%或更少。

[0073] 在一个实施例中,发动机油组合物可具有(i)约0.5wt%或更少的硫含量,(ii)约0.08wt%或更少的磷含量,和(iii)约1.2wt%或更少的硫酸化灰分含量。

[0074] 在一个实施例中,发动机油组合物适用于2冲程或4冲程船用柴油内燃发动机。在一个实施例中,船用柴油内燃发动机为2冲程发动机。在一些实施例中,出于一个或多个原因,发动机油组合物不适用于2冲程或4冲程船用柴油内燃发动机,包括但不限于用于驱动船用发动机的高硫含量的燃料和船适用的发动机油所需的高TBN(例如,在船适用的发动机油中高于约40TBN)。

[0075] 在一些实施例中,发动机油组合物适用于由低硫燃料驱动的发动机,如燃料含有低于500ppm硫,低于80ppm硫,低于50ppm硫,低于15ppm硫,或低于10ppm硫。

[0076] 低速柴油通常是指船用发动机,中速柴油通常是指机车,而高速柴油通常是指公路车辆。发动机油组合物可以仅适用于这些类型中的一种或全部。

[0077] 另外,本说明书的润滑剂可适合于满足一个或多个工业规范要求,如ILSAC GF-3、GF-4、GF-5、GF-6、PC-11、CF、CF-4、CH-4、CI-4、CJ-4、API SG、SJ、SL、SM、SN、ACEAA1/B1、A2/B2、A3/B3、A3/B4、A5/B5、C1、C2、C3、C4、C5、E4/E6/E7/E9、Euro 5/6、Jaso DL-1、Low SAPS、Mid SAPS或原始设备制造商规范,如Dexos™1、Dexos™2、MB-Approval 229.1、229.3、229.5、229.31、229.51、229.52、229.6、229.71、226.5、226.51、228.0/.1、228.2/.3、228.31、228.5、228.51、228.61、,VW 501.01、502.00、503.00/503.01、504.00、505.00、505.01、506.00/506.01、507.00、508.00、509.00、508.88、509.99、BMW Longlife-01、Longlife-01 FE、Longlife-04、Longlife-12 FE、Longlife-14 FE+、Porsche A40、C30、Peugeot Citroën Automobiles B71 2290、B71 2294、B71 2295、B71 2296、B71 2297、B71 2300、B71 2302、B71 2312、B71 2007、B71 2008、Renault RN0700、RN0710、RN0720、Ford WSS-M2C153-H、WSS-M2C930-A、WSS-M2C945-A、WSS-M2C913A、WSS-M2C913-B、WSS-M2C913-C、WSS-M2C913-D、WSS-M2C948-B、WSS-M2C948-A、GM 6094-M、Chrysler MS-6395、Fiat 9.55535 G1、G2、M2、N1、N2、Z2、S1、S2、S3、S4、T2、DS1、DSX、GH2、GS1、GSX、CR1、Jaguar Land Rover STJLR.03.5003、STJLR.03.5004、STJLR.03.5005、STJLR.03.5006、STJLR.03.5007、STJLR.51.5122或本文未提到的任何过去或未来PCMO或HDD规范。在用于客车马达油(PCMO)应用的一些实施例中,在成品流体中磷的量为1000ppm或更少或900ppm或更少或800ppm或更少。

[0078] 其它硬件可能不适合与所公开的润滑剂一起使用。“功能流体”为涵盖各种流体的术语,包括但不限于牵引机液压流体、包括自动变速器流体的动力传动流体、无级变速器流体和手动变速器流体,液压流体,包括牵引机液压流体、一些齿轮油、动力转向液、在风力涡轮机、压缩机中使用的流体、一些工业流体以及与动力传动系组件相关的流体。应注意,在这些流体中的每一种例如自动传动流体中,由于具有不同设计的各种传动装置,存在各种不同类型的流体,这导致需要具有显著不同功能特性的流体。这与术语“润滑流体”形成对比,术语“润滑流体”不用于产生或传递动力。

[0079] 关于牵引机液压流体,例如,这些流体为用于除了润滑发动机外在牵引机中所有润滑剂应用的通用产品。这些润滑应用可包括齿轮箱、动力输出和离合器、后轴、减速齿轮、湿式制动器和液压附件的润滑。

[0080] 当功能流体为自动变速器流体时,自动变速器流体必须具有足够的摩擦力用于离

合器板传递动力。然而,当流体在操作期间加热时,流体的摩擦系数由于温度作用倾向于下降。重要的是,牵引机液压流体或自动变速器流体在高温下维持其高摩擦系数,否则制动系统或自动变速器可失效。这不是发动机油的功能。

[0081] 牵引机流体,和例如超级牵引机通用油(STUO)或通用牵引机传动油(UTTO),可将发动机油的性能与变速箱、差速器、终传动行星齿轮、湿式制动器和液压性能组合。虽然用于配制UTTO或STUO流体的许多添加剂在功能上相似,但是如果没有适当地并入它们可能具有有害作用。举例来说,在发动机油中使用的一些抗磨损和极压添加剂可对在液压泵中的铜组件具有极强的腐蚀性。用于汽油或柴油发动机性能的洗涤剂 and 分散剂可对湿式制动性能有害。特定于安静的湿式制动器噪音的摩擦改进剂可缺乏发动机油性能所需的热稳定性。这些流体中的每一种,无论是功能的牵引机或润滑剂,都是为满足特定并且严格的制造商要求设计的。

[0082] 本发明提供了配制用作汽车曲轴箱润滑剂的新型发动机油混合物。本发明提供配制用作2T和/或4T摩托车曲轴箱润滑剂的新颖发动机油混合物。本公开的实施例可提供适用于曲轴箱应用并且具有以下特性的改进的发动机油:空气夹带、乙醇燃料相容性、抗氧化性、抗磨损性能、生物燃料相容性、消泡特性、减摩擦、燃料经济性、早燃预防、防锈、淤渣和/或烟尘可分散性、活塞清洁度、沉积物形成和水耐受性。

[0083] 本公开的发动机油可通过将一种或多种添加剂(如下面详细描述)添加到合适的基础油配制物中配制。添加剂可以添加剂包(或浓缩物)的形式与基础油组合,或可与基础油(或两者的混合物)单独组合。基于添加的添加剂和它们各自的比例,完全配制的发动机油可表现出改进的性能。

[0084] 本公开的其它细节和优点将部分地在下面的描述中阐述,和/或可通过本公开的实践学习。借助于所附权利要求中特别指出的元件和组合,可实现和获得本公开的细节和优点。应当理解,前面的一般性描述和下面的详细描述都只是例示性和说明性的,并且不是对要求保护的本公开的限制。

具体实施方式

[0085] 本公开提供了粘度指数改进剂(VII)和包含这些VII的发动机油组合物。在本公开中使用的VII可为多功能的。而且,相对于在不存在本发明的VII的情况下使用相同的润滑油组合物操作的相同发动机,有时采用VII改进发动机的燃料经济性。VII可用于提供可接受的高温高剪切("HTHS")粘度,并且在预期的操作条件下使用时维持润滑油的期望膜厚度。本文所述的VII当用于发动机油时还可提供燃料经济性,减少摩擦,以及具有良好的增稠性能。

[0086] 本发明还提供含有可为多官能接枝烯烃共聚物VII的发动机油组合物,以及使用含有接枝烯烃共聚物的发动机油组合物以提供改进的发动机操作性能和更好的燃料经济性的方法。

[0087] 发动机油组合物包括基础油和分散剂粘度指数改进剂,并且可任选地含有已知可用于发动机油组合物的一种或多种其它添加剂,如下文进一步详细讨论。分散剂粘度指数改进剂为接枝烯烃共聚物。当配制在发动机油组合物中时,接枝烯烃共聚物可提供可接受的HTHS粘度,可有助于维持良好的膜厚度并且还可改进烟灰分散性。据信,这些有益特性中

的一个或多个或其组合可增加其中使用发动机油的发动机的燃料经济性。

[0088] 分散剂粘度指数改进剂

[0089] 本公开的分散剂粘度指数改进剂为包含与酰化剂反应或接枝并与一种或多种多胺反应的乙烯和一种或多种 C_3 - $C_{28}\alpha$ -烯烃的烯烃共聚物。

[0090] 为了提供乙烯一种或多种 C_3 - $C_{28}\alpha$ -烯烃的接枝共聚物,乙烯一种或多种 C_3 - $C_{28}\alpha$ -烯烃的共聚物首先与酰化剂反应或接枝以产生乙烯一种或多种 C_3 - $C_{28}\alpha$ -烯烃的接枝共聚物。

[0091] 在一个实施例中,以发动机油组合物的总重量计,分散剂粘度指数改进剂在发动机油组合物中的存在量可为约0.1wt%至约20wt%。在另一个实施例中,以发动机油组合物的总重量计,分散剂粘度指数改进剂在发动机油组合物中的存在量为约0.1wt%至约10wt%,或约0.1wt%至约5wt%。在一个优选的实施例中,以发动机油的总重量计,分散剂粘度指数改进剂在发动机油组合物中的存在量为约0.5至约8wt%,或约1至约5wt%。

[0092] 共聚物

[0093] 用于制备分散剂粘度指数改进剂的共聚物可由乙烯和至少一种 C_3 至 $C_{28}\alpha$ -烯烃制备。乙烯和丙烯的共聚物为最优选的。适用于代替丙烯形成共聚物或与乙烯和丙烯组合使用的其它 α -烯烃包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯; α , ω -二烯烃,如1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯;支链 α -烯烃,如4-甲基丁烯-1,5-甲基戊烯-1和6-甲基庚烯-1;和其混合物。并且,共聚物可含有乙烯和任何数目的 C_3 至 $C_{28}\alpha$ -烯烃,并且因此可包括到乙烯、丙烯和一种或多种 C_4 至 C_{28} 的 α -烯烃的三元共聚物。

[0094] 通常称为互聚物的更复杂的聚合物基质可使用至少第三组分制备。可用于制备互聚物基质的第三组分为选自非共轭二烯和三烯的多烯单体。非共轭二烯组分为在链中具有5至14个碳原子的组分。优选地,二烯单体的特征在于在其结构中存在乙烯基,并且可包括环状和双环化合物。代表性的二烯包括1,4-己二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,5-庚二烯和1,6-辛二烯。多于一种二烯的混合物可用于制备互聚物。用于制备三元共聚物或互聚物基质的优选的非共轭二烯为1,4-己二烯。

[0095] 三烯组分在链中具有至少两个非共轭双键和至多约30个碳原子。用于制备本发明互聚物的典型三烯为1-异亚丙基-3 α ,4,7,7 α -四氢茚、1-异亚丙基二环戊二烯、二氢-异二环戊二烯和2-(2-亚甲基-4-甲基-3-戊烯基)[2.2.1]双环-5-庚烯。

[0096] 乙烯-丙烯或更高级 α -烯烃共聚物可由以下组成:约10摩尔%至80摩尔%的乙烯和约90摩尔%至20摩尔%的 C_3 至 $C_{28}\alpha$ -烯烃,其中优选的摩尔比为约35摩尔%至75摩尔%的乙烯和约65摩尔%至25摩尔%的 C_3 至 $C_{28}\alpha$ -烯烃,其中优选的摩尔比为约50摩尔%至70摩尔%的乙烯和约50摩尔%至30摩尔%的 C_3 至 $C_{28}\alpha$ -烯烃,并且最优选比例为55摩尔%至65摩尔%乙烯和45摩尔%至35摩尔% C_3 至 $C_{28}\alpha$ -烯烃。

[0097] 前述聚合物的三元共聚物变体可含有约0.1摩尔%至10摩尔%的非共轭二烯或三烯。

[0098] 乙烯共聚物或三元共聚物为油溶性、线性或支化的共聚物,其数均分子量通过凝胶渗透色谱法和通用校准标准化确定为约5,000g/mol至150,000g/mol,其中优选的数均分子量范围为20,000g/mol至120,000g/mol,或更优选的数均分子量范围为30,000g/mol至110,000g/mol。

[0099] 术语聚合物和共聚物一般用于涵盖乙烯共聚物、三元共聚物或互聚物。只要共聚

物的基本特性不发生实质性改变,这些材料可含有次要量的其它烯烃单体。

[0100] 用于形成乙烯-烯烃共聚物的聚合反应通常在存在常规的齐格勒-纳塔或茂金属催化剂体系的情况下进行。聚合介质不重要,并且因此聚合过程可包括溶液、淤浆或气相过程,如所属领域技术人员已知。当使用溶液聚合时,溶剂可为在 α -烯烃聚合的反应条件下为液体的任何合适的惰性烃溶剂。令人满意的烃溶剂的实例包括具有5至8个碳原子的直链链烷烃,其中己烷为优选的。也可使用芳香烃,优选地具有单个苯核的芳烃,如苯、甲苯等。另外,沸点范围接近上述直链链烷烃和芳香烃的饱和环烃为特别合适的。溶剂可为一种或多种前述烃的混合物。当采用淤浆聚合时,用于聚合的液相优选为液态丙烯。期望聚合介质不含将干扰催化剂组分活性的物质。

[0101] 酰化剂

[0102] 烯属不饱和羧酸材料反应或接枝到共聚物上以形成酰化乙烯共聚物。适用于接枝到乙烯共聚物上的羧酸反应物含有至少一个烯键和至少一个,优选地两个羧酸或酸酐基团或可通过氧化或水解转化成羧基的极性基团。优选地,羧酸反应物选自以下组成的组:丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和衣康酸反应物。更优选地,羧酸反应物选自以下组成的组:马来酸、富马酸、马来酸酐或这些中的两种或更多种的混合物。马来酸酐或其衍生物由于其商业可获得性和易于反应通常为最优选的。在不饱和乙烯共聚物或三元共聚物的情况下,衣康酸或其酸酐由于其在自由基接枝方法期间降低形成交联结构的倾向为优选的。

[0103] 烯属不饱和羧酸材料通常可每摩尔反应物为接枝聚合物提供一个或两个羧基。举例来说,甲基丙烯酸甲酯可每分子为接枝聚合物提供一个羧基,而马来酸酐可每分子为接枝聚合物提供两个羧基。

[0104] 羧酸反应物反应或接枝到规定的聚合物主链上,其量为每1000个数均分子量单位的聚合物主链提供约0.14至约6.86个羧基。作为另一个实例,羧酸反应物反应或接枝到规定的聚合物主链上,其量为每1000个数均分子量单位的聚合物主链提供约0.15至约1.4个羧基。作为另外的实例,羧酸反应物反应或接枝到规定的聚合物主链上,其量为每1000个数均分子量单位的聚合物主链提供约0.3至约0.75个羧基。作为又一实例,羧酸反应物反应或接枝到规定的聚合物主链上,其量为每1000个数均分子量单位的聚合物主链提供约0.3至约0.5个羧基。

[0105] 举例来说,其中 M_n 为20,000g/mol的共聚物基质可每个聚合物链与6至15个羧基或每摩尔共聚物与3至7.5摩尔马来酸酐反应或接枝。其中 M_n 为100,000g/mol的共聚物可每个聚合物链与30至75个羧基,或每个聚合物链与15至37.5摩尔的马来酸酐反应或接枝。最小官能水平为达到最低满意分散度所需的水平。高于最大官能化水平(如果有的话),注意额外的分散性,并且其它性质可不利地影响添加剂。

[0106] 形成酰化烯烃共聚物的接枝反应通常在溶液或本体中借助于自由基引发剂进行,如在挤出机或强力混合装置中。在一些情况下,在经济上可期望在己烷中进行接枝反应,如在美国专利第4,340,689号、第4,670,515号和第4,948,842号所述。所得接枝共聚物的特征在于具有在其结构内随机分布的羧酸酰化官能团。

[0107] 在用于形成酰化烯烃共聚物的本体方法中,进料到加热至150℃至400℃的温度的橡胶或塑料加工设备如挤出机、强力混合器或捏炼机中的烯烃共聚物和烯属不饱和羧酸试

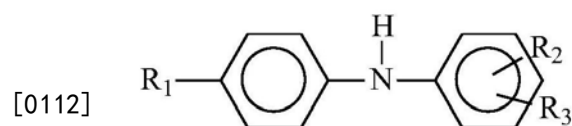
剂然后可将自由基引发剂分别共同进料到熔融聚合物中以实现接枝。任选地在混合条件下进行反应,以根据例如美国专利第5,075,383号的方法实现乙烯共聚物的剪切和接枝。通常用氮气吹扫加工设备以防止聚合物氧化并有助于排出未反应的试剂和接枝反应的副产物。在加工设备中的停留时间足以提供所需的酰化程度并允许经由排气净化酰化的共聚物。在排气阶段之后,可任选地将矿物或合成发动机油添加到加工设备中以溶解酰化的共聚物。

[0108] 所属领域已知的用于实现乙烯-烯烃共聚物与烯属不饱和羧酸试剂的反应的其它方法描述于例如美国专利第6,107,207中。

[0109] 酰化反应

[0110] 酰化的共聚物可与油组合并且与一种或多种多胺反应。一种或多种多胺化合物可为:

[0111] 由式(I)表示的N-芳基苯二胺:

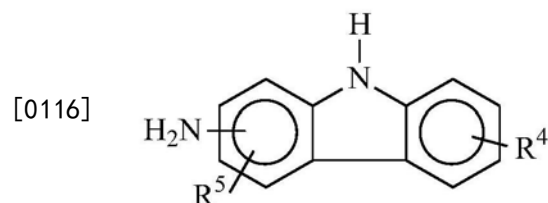


I

[0113] 其中 R_1 为氢、-NH-芳基、-NH-芳烷基、-NH-烷基或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、羟基烷基和氨基烷基的具有4至24个碳原子的支链或直链基团; R_2 为-NH₂、CH₂-(CH₂)_n-NH₂或CH₂-芳基-NH₂,其中n的值为1至10; R_3 选自氢、具有4至24个碳原子的烷基、烯基、烷氧基、芳烷基和烷芳基;

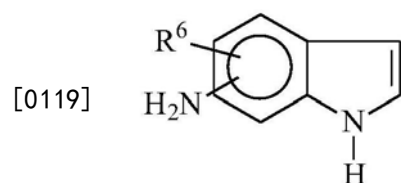
[0114] (b) 选自以下组成的组的氨基噻唑:氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑;

[0115] (c) 由下式表示的氨基咪唑:



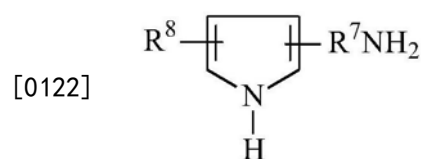
[0117] 其中 R^4 和 R^5 表示氢或具有1至14个碳原子的烷基、烯基或烷氧基;

[0118] (d) 由下式表示的氨基吡咯:



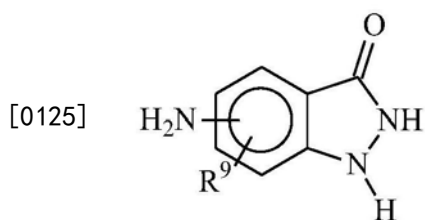
[0120] 其中 R^6 表示氢或具有1至14个碳原子的烷基;

[0121] (e) 由下式表示的氨基吡咯:



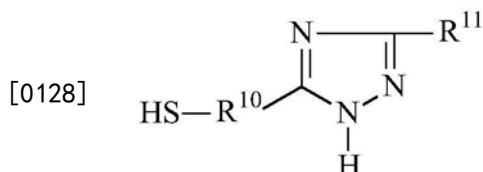
[0123] 其中 R^7 为具有2-6个碳原子的二价亚烷基, R^8 为氢或具有1至14个碳原子的烷基;

[0124] (f) 由下式表示的氨基吡唑啉酮:



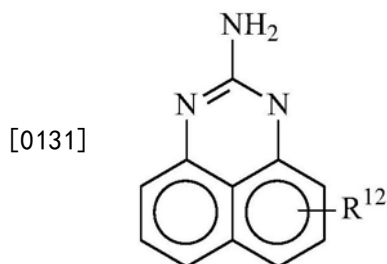
[0126] 其中 R^9 为氢或具有1至14个碳原子的烷基;

[0127] (g) 由下式表示的氨基巯基三唑:



[0129] 其中 R^{10} 可不存在,或为选自以下组成的组的 C_1 - C_{10} 线性或支化亚烷基:亚烷基、亚烯基、芳基亚烷基或亚芳基; R^{11} 为氢或 C_1 - C_{14} 烷基、烯基、芳烷基或芳基;

[0130] (h) 由下式表示的氨基嘧啶:



[0132] 其中 R^{12} 表示氢或具有1至14个碳原子的烷基或烷氧基;

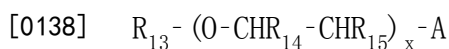
[0133] (i) 氨基烷基咪唑,如1-(2-氨基乙基)咪唑、1-(3-氨基丙基)咪唑;和/或

[0134] (j) 氨基烷基吗啉,如4-(3-氨基丙基)吗啉。

[0135] 一旦此反应完成,将式(I)的经烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺被添加到组合物中并使其与接枝酰化共聚物和多胺的反应产物反应。结果是酰化的烯烃(共)聚合物与经烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺和多胺如N-芳基苯二胺反应或接枝。如果需要,也可以相反的顺序进行此反应的步骤。

[0136] 经烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺

[0137] 经烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺可由式(I)表示:

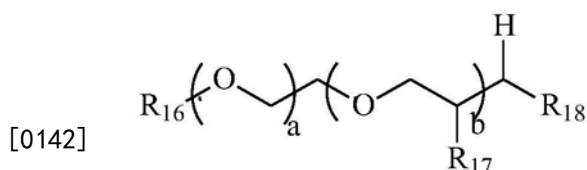


[0139] 其中 R_{13} 为具有约1至约35个碳原子的烃基; R_{14} 和 R_{15} 各自独立地为氢、甲基或乙基,并且 R_{14} 和 R_{15} 在每个 $-O-CHR_{14}-CHR_{15}-$ 单元中各自独立地选择; A 为具有氨基、 $-CH_2-$ 氨基或约1至约10个碳原子的N-烷基氨基; x 为约2至约45的整数。制备烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺的方法公开于US 2013/0172220 A1中。

[0140] 特别合适的烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺包括其中 R_{13} 选自以下组成的组的那些:烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和芳烷基芳基。本公开内容的一个方面涉及烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺,其中 R_{13} 为具有1-10个碳原子的烷基,如甲基、乙基、丙基和丁基。 R_{13} 还

可选自由以下组成的组：苯基、萘基、烷基萘基和具有选自烷基、芳基、烷芳基和芳烷基的一至三个取代基的经取代的苯基。因此， R_{13} 可为苯基、烷基苯基、萘基和烷基萘基。

[0141] 在本发明的另一方面，烃基取代的聚(氧化亚烷基)单胺，在本文中也称为聚醚单胺，可具有式(II)：



(II)

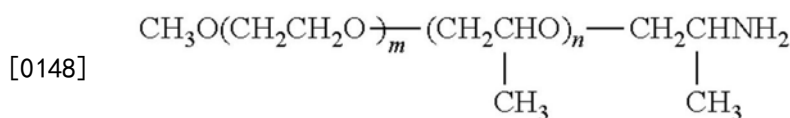
[0143] 其中 R_{16} 为具有约1至约35个碳原子的烃基，对于每个重复单元， R_{17} 独立地为氢或甲基， R_{18} 为氢或 C_1-C_{10} 烷基，并且 a 和 b 为整数，使得 $a+b$ 为2到45。更优选地， a 为1至30的整数， b 为1至44的整数。在一个方面，环氧乙烷“EO”的摩尔数等于或大于环氧丙烷“PO”的摩尔数。

[0144] 在本发明的一个实施例中，聚醚单胺由环氧乙烷、环氧丙烷或其组合制备。当使用环氧乙烷和环氧丙烷两者时，当期望无规聚醚时，氧化物可同时反应，或当需要嵌段聚醚时，氧化物可顺序反应。通常，当经烃基取代的聚(氧化亚烷基)单胺由环氧乙烷、环氧丙烷或其组合制备时，以摩尔计环氧乙烷的量大于以摩尔计经烃基取代的聚(氧化亚烷基)单胺的约50%，优选地大于约75%，并且更优选地大于约85%。用于本发明实践的经烃基取代的聚(氧化亚烷基)单胺可使用众所周知的胺化技术制备，如描述于美国专利第3,654,370号；美国专利第4,152,353号；美国专利第4,618,717号；美国专利第4,766,245号；美国专利第4,960,942号；美国专利第4,973,761号；美国专利第5,003,107号；美国专利第5,352,835号；美国专利第5,422,042号；和美国专利美国专利号5,457,147。通常，经烃基取代的聚(氧化亚烷基)单胺通过在存在催化剂如含镍催化剂(例如Ni/Cu/Cr)的情况下将聚(氧化亚烷基)醇与氨胺化制成。

[0145] 在一个方面，特别合适的化合物包括JEFFAMINE M-600(大约MW 600 EO/PO-1/9)、JEFFAMINE M-1000(大约MW 1000 EO/PO-19/3)、JEFFAMINE M-2070(大约MW 2000 EO/PO-31/10)和JEFFAMINE M-2005(大约MW 2000 EO/PO-6/29)。优选的聚醚单胺包括JEFFAMINE M-1000和JEFFAMINE M-2070。上述JEFFAMINE化合物可从亨斯迈化学(Huntsman Chemicals)获得。更优选的本发明的聚醚单胺的分子量为约400至约2500。一种特别优选的经烃基取代的聚(氧化亚烷基)单胺，其含有约2至约35个环氧乙烷单元和1至约10个环氧丙烷单元。

[0146] 在一个方面，单胺封端的聚醚的分子量为约1,000g/mol至约3,000g/mol。虽然上述特定的JEFFAMINE材料为甲氧基封端的，但是在本发明的实践中使用的聚醚单胺可用任何其它基团封端，其中甲氧基的甲基被包括包含最多约18个碳的任何烷基取代基的较长的烃如乙基、丙基、丁基等替换。特别优选胺封端基团为伯氨基。

[0147] 某些甲醇引发的聚醚单胺具有下式：

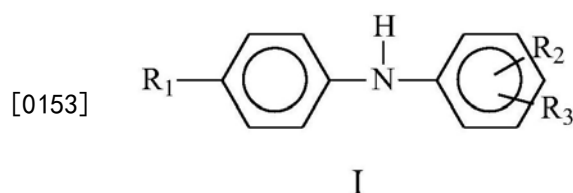


[0149] 其中m为约1至约35,并且其中n为约1至约15,在一方面,m>n,包括聚醚单胺,其中m为约15至约25,并且n为约2至约10。

[0150] 酰化聚烯烃和经烷基取代的聚(氧化亚烷基)单胺以及任选地聚烯烃的混合可在标准混合设备中进行,包括分批混合器、连续混合器、捏合机和挤出机。对于大部分应用,混合设备将为其中接枝和接枝后衍生在熔体或于如矿物或发动机油的溶剂中的溶液中执行的两步或一步法中完成的挤出机。在溶液中,方便的是在惰性条件下加热具有在其上接枝的羧酸酰化基团和聚醚单胺或聚醚单胺混合物的共聚物中间体的溶液,同时在反应条件下混合。通常在氮气层下将溶液加热至约125℃至约175℃。聚醚单胺的量将通常为每羧酸(酐)官能度约0.25至约2.0当量的胺。在一个方面,聚醚单胺的量通常为每羧酸(酸酐)官能度约0.25至约1.50当量的胺;在另一个方面,聚醚单胺的量通常为每羧酸(酐)官能度约0.8至约2.0当量的胺。

[0151] N-芳基苯二胺

[0152] 本公开的N-芳基苯二胺可由式(I)表示:



[0154] 其中R₁为氢、-NH-芳基、-NH-芳烷基、-NH-烷基或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、羟基烷基和氨基烷基的具有4至24个碳原子的支链或直链基团;R₂为-NH₂、CH₂-(CH₂)_n-NH₂或CH₂-芳基-NH₂,其中n的值为1至10;R₃选自氢、具有4至24个碳原子的烷基、烯基、烷氧基、芳烷基和烷芳基。

[0155] 特别优选的N-芳基苯二胺为例如N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺和N-苯基-1,2-苯二胺。优选多胺仅含有一个伯胺基,以避免烯烃共聚物的偶联和/或胶凝。

[0156] 在具有在其上接枝的羧酸酰化官能团n的聚合物基质中间体和(一种或多种)多胺之间的反应优选地通过在惰性条件下加热聚合物基质的溶液并且然后通常在混合下将(一种或多种)多胺添加到加热的溶液中进行以实现反应。采用加热至140℃至175℃的聚合物基质的油溶液是方便的,同时将溶液维持在氮气层下。将(一种或多种)多胺添加到此溶液中并实现反应。

[0157] 通常,将(一种或多种)多胺化合物溶解在表面活性剂中并且添加到含有酰化的烯烃共聚物的矿物或合成发动机油或溶剂溶液中。在120℃至200℃的范围内的温度下,在惰性气体吹扫下,在搅拌下加热此溶液,如例如美国专利第5,384,371号描述。反应可在氮气吹扫下在搅拌反应器中进行。然而,也可在双螺杆挤出机中将(一种或多种)多胺化合物的表面活性剂溶液添加到接枝反应-排出区下游的区域。

[0158] 可用于进行酰化烯烃共聚物与多胺反应的表面活性剂包括但不限于特征为以下的那些:(a)与矿物或合成发动机油相容的溶解度特性,(b)沸点和蒸气压特性,以免改变油的闪点和(c)适于溶解(一种或多种)多胺的极性。一类合适的这类表面活性剂包括脂肪族和芳香族羟基化合物与环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物的反应产物。这类表面活性剂通常称为脂肪族或酚烷氧基化物。代表性的实例为SURFONIC®N-40、N-60、L-24-5、L-46-7

亨斯迈化学公司)、Neodol®23-5 和25-7 (壳牌化学公司 (Shell Chemical Company)) 和 Tergitol® 表面活性剂 (联合碳化物)。优选的表面活性剂包括含有能够与酰化烯烃共聚物反应的官能团例如-OH的那些表面活性剂。

[0159] 所用表面活性剂的量部分取决于其溶解 (一种或多种) 多胺的能力。通常, 采用的表面活性剂的浓度为以 (一种或多种) 多胺重量计5wt%至40wt%。表面活性剂也可单独添加, 替代或补充上述浓缩物, 使得在成品添加剂中表面活性剂的总量为10wt%或更少。

[0160] 本公开的另一个方面涉及分散剂粘度指数改进剂组合物, 其可呈浓缩物形式。具体来说, 接枝的烯烃共聚物用作发动机油组合物的分散剂粘度指数改进剂。

[0161] 在发动机油组合物中使用的粘度指数改进剂的量为有效改进或改良基础油的粘度指数的量, 即粘度改进有效量。通常, 对于成品 (例如, 完全配制的发动机油组合物), 此量为0.001wt%至20wt%, 具有0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.25wt%、1wt%或2wt%的替代下限, 和15wt%或10wt%或8wt%或6wt%或5wt%或4wt%或3wt%的替代上限。在发动机油组合物中的VI改进剂浓度的范围可通过将任何下限与任何前述上限组合进行。

[0162] 基础油

[0163] 在本发明的发动机油组合物中使用的基础油可选自美国石油协会 (API) 基础油互换性指南 (American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines) 中规定的I-V类中的任何基础油。五种基础油组如下:

	基础油类别	硫 (%)		饱和度 (%)	粘度指数
[0164]	I 类	> 0.03	和/或	<90	80 至 120
	II 类	≤0.03	和	≥90	80 至 120
[0165]	III 类	≤0.03	和	≥90	≥120
	IV 类	所有聚 α-烯烃 (PAO)			
	V 类	未包括在第 I, II, III 或 IV 组中的所有其它			

[0166] I、II和III类是矿物油加工原料。IV类基础油含有真正的合成分子种类, 其通过烯属不饱和烃的聚合制备。许多V类基础油也是真正的合成产品, 并且可包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、烷基化芳香烃、多磷酸酯、聚乙烯醚和/或聚苯醚等, 但是也可天然存在的油, 如植物油。应注意的是, 当III类基础油衍生自矿物油时, 这些流体经历的严格处理导致它们的物理性质与一些真正的合成物 (例如PAO) 非常相似。因此, 衍生自III类基础油的油可在工业中称为合成流体。

[0167] 在所公开的发动机油组合物中使用的基础油可为矿物油、动物油、植物油、合成油或其混合物。合适的油可衍生自加氢裂化、氢化、加氢精制、未精制、精制和再精制油和其的混合物。

[0168] 未精制的油为衍生自天然、矿物或合成来源的那些, 没有或几乎没有进一步的净化处理。精制油类似于未精制油, 例外为精致油已经在一个或多个净化步骤中处理, 这可导致一种或多种性质的改进。合适的净化技术的实例位溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。精制到食用品质的油可为或可不为有用的。食用油也可称为白油。在一些实施

例中,发动机油组合物不含食用或白油。

[0169] 再精炼油也称为再生油或再加工油。使用相同或类似的方法,与精制油类似地获得这些油。通常这些油通过针对于去除废添加剂和油分解产物的技术进一步加工。

[0170] 矿物油可包括通过钻探或从植物和动物获得的油或其任何混合物。举例来说,这类油可包括但不限于蓖麻油、猪油、橄榄油、花生油、玉米油、大豆油和亚麻子油,以及矿物发动机油,如液体石油和溶剂-处理或酸处理的链烷烃、环烷烃或混合的链烷烃-环烷烃类的矿物发动机油。如果需要,这些油可部分或完全氢化。衍生自煤或页岩的油也可有用的。

[0171] 有用的合成发动机油可包括烃油,如聚合的、低聚的或共聚的烯烃(例如,聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物);聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、1-癸烯的三聚体或低聚物,例如聚(1-癸烯),这类材料通常称为 α -烯烃,和其混合物;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);聚苯(例如联苯、联三苯、烷基化聚苯);二苯基烷烃、烷基化二苯基烷烃、烷基化二苯基醚和烷基化二苯基硫醚和其衍生物、类似物和同系物或其混合物。聚 α -烯烃通常为氢化材料。

[0172] 其它合成发动机油包括多元醇酯、二酯、含磷酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷磷酸的二乙酯),或聚合四氢呋喃。合成油可通过费-托(Fischer-Tropsch)反应制备,并且通常可为加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施例中,油可通过费-托合成气-液合成程序以及其它气-液油制备。

[0173] 包括在发动机油组合物中的主要量的基础油可选自以下组成的组:III类基础油、IV类基础油、V类基础油和其混合物,并且其中主要量的基础油不是源自在组合物中提供添加剂组分或粘度指数改进剂的基础油。在另一个实施例中,在发动机油组合物中包括的主要量的基础油可选自III类基础油、IV类基础油或其混合物。主要量的基础油不是源自在组合物中提供添加剂组分或粘度指数改进剂的基础油。

[0174] 存在的润滑粘度的油的量可为从100wt%减去包括(一种或多种)粘度指数改进剂和/或(一种或多种)倾点下降剂和/或其它前处理添加剂的总和之后的剩余。举例来说,可存在于成品流体中的润滑粘度的油可为主要量,如大于约50wt%、大于约60wt%、大于约70wt%、大于约80wt%、大于约85wt%,或大于约90wt%。

[0175] 在某些实施例中,基础油的具体选择可提供改进发动机的磨损保护的有利结果。举例来说,在一些实施例中,可期望选择SAE粘度等级为0W-X或5W-X的基础油,其中X可选自以下组成的组:16、20、30或40。在另一个实施例中,基础油的SAE粘度等级可为0W至5W。

[0176] 抗氧化剂

[0177] 本文发动机油组合物还可任选地含有一种或多种抗氧化剂。抗氧化剂化合物是已知的并且包括,例如,苯酚盐、苯酚硫化物、硫化烯烃、硫磷化萘、硫化酯、芳香族胺、烷基化二苯胺(例如壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、苯基- α -萘胺、烷基化苯基- α -萘胺、位阻非芳香胺、酚、受阻酚、油溶性钼化合物、大分子抗氧化剂,或其混合物。抗氧化剂化合物可单独或组合使用。

[0178] 受阻酚抗氧化剂可以含有仲丁基和/或叔丁基作为空间位阻基团。酚基可进一步经烷基和/或连接到第二芳香族基团的桥接基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的实例包括:2,6-二-叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚、4-丙基-2,

6-二-叔丁基苯酚、或4-丁基-2,6-二-叔丁基苯酚、或4-十二基-2,6-二-叔丁基苯酚。在一个实施例中,受阻酚抗氧化剂可为酯并且可包括例如可从巴斯夫(BASF)获得的Irganox™ L-135或衍生自2,6-二叔丁基苯酚和丙烯酸烷基酯的加成产物,其中烷基可含有约1至约18,或约2至约12,或约2至约8,或约2至约6,或约4个碳原子。另一种可商购的受阻酚抗氧化剂可为酯,并且可包括可购自雅保公司(Albemarle Corporation)的ETHANOX™ 4716。

[0179] 有用的抗氧化剂可包括二芳基胺和高分子量酚类。在一个实施例中,发动机油组合物可含有二芳基胺与高分子量苯酚的混合物,使得各抗氧化剂可以润滑油组合物的总重量计足以占至多约5重量%的量存在。在一个实施例中,抗氧化剂可为以发动机油组合物最终重量计约0.3重量%至约1.5重量%二芳基胺与约0.4重量%至约2.5重量%高分子量苯酚的混合物。

[0180] 可硫化形成硫化烯烃的合适的烯烃的实例包括:丙烯、丁烯、异丁烯、聚异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、十三烯、十四烯、十五烯、十六烯、十七烯、十八烯、十九烯、二十烯或其混合物。在一个实施例中,十六烯、十七烯、十八烯、十九烯、二十烯或其混合物,以及其二聚物、三聚物以及四聚合物是尤其有用的烯烃。替代地,烯烃可为二烯(如1,3-丁二烯)以及不饱和酯(如丁基丙烯酸酯)的狄尔斯-阿尔德加合物(Diels-Alder adduct)。

[0181] 另一类硫化烯烃包括硫化脂肪酸和其酯。脂肪酸通常获自植物油或动物油并且典型地含有约4至约22个碳原子。合适的脂肪酸和其酯的实例包括三酸甘油酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或其混合物。通常,脂肪酸获自猪油、松油、花生油、大豆油、棉籽油、葵花籽油或其混合物。脂肪酸和/或酯可与烯烃(如 α -烯烃)混合。

[0182] 以发动机油组合物的总重量计,一种或多种抗氧化剂的存在范围可为约0wt%至约5wt%,或约0.01wt%至约5wt%,或约0.1wt%至约3wt%。

[0183] 抗磨损剂

[0184] 本文中发动机油组合物也可任选地含有一种或多种抗磨损剂。合适的抗磨损剂的实例包括(但不限于)金属硫代磷酸盐;金属二烷基二硫代磷酸盐;磷酸酯或其盐;磷酸酯;亚磷酸酯;含磷羧酸酯、醚或酰胺;硫化烯烃;含有硫代氨基甲酸酯的化合物,包括硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶联的硫代氨基甲酸酯,和双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物;以及其混合物。合适的抗磨损剂可为二硫代氨基甲酸铝。含磷抗磨损剂更全面地描述于欧洲专利612 839中。在二烷基二硫基磷酸盐中的金属可为碱金属、碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。适用的抗磨损剂可为二烷基硫代磷酸锌。二烷基二硫代磷酸金属的存在量可为0wt%-6wt%,或0.1wt%-6wt%或0.1wt%-4.0wt%。

[0185] 适合抗磨损剂的另外的实例包括:钛化合物、酒石酸酯、酒石酰亚胺、磷化合物的油溶性胺盐、硫化烯烃、亚磷酸酯(如亚磷酸二丁酯)、膦酸酯、含硫代氨基甲酸酯的化合物(如硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯酰胺、硫代氨基甲酸醚、亚烷基偶联硫代氨基甲酸酯以及双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物)。酒石酸酯或酒石酰亚胺可含有烷基酯基团,其中烷基中的碳原子总和可至少为8。在一个实施例中,抗磨损剂可包括柠檬酸酯。

[0186] 抗磨损剂的存在范围可包括润滑油组合物的约0wt.%至约15wt.%,或约0.01wt.%至约10wt.%,或约0.05wt.%至约7wt.%,或约0.1wt.%至约5wt.%。

[0187] 含硼化合物

[0188] 本文发动机油组合物可任选地含有一种或多种含硼化合物。

[0189] 含硼化合物的实例包括硼酸酯、硼酸化脂肪胺、硼酸化环氧化物、硼酸化洗涤剂 and 硼酸化分散剂,如硼酸化丁二酰亚胺分散剂,如美国专利第5,883,057号中所公开。

[0190] 含硼化合物(如果存在)可以足以提供至多约8wt%、约0.01wt%至约7wt%、约0.05wt%至约5wt%,或约0.1wt%至约3wt%的发动机油组合物的量使用。

[0191] 洗涤剂

[0192] 发动机油组合物可任选地进一步包含一种或多种中性、低碱性或高碱性洗涤剂,和其混合物。适合去垢剂基质包括:苯酚盐、含硫苯酚盐、磺酸盐、杯芳酸盐(calixarates)、柳芳酸盐(salixarates)、水杨酸盐、羧酸、磷酸、单硫代磷酸和/或二硫代磷酸、烷基酚、硫偶联烷基酚化合物或亚甲基桥连酚。合适的洗涤剂和其制备方法在多个专利公开中更详细地描述,包括US 7,732,390和其中引用的参考文献。洗涤剂基质可用例如但不限于以下的碱金属或碱土金属盐化:钙、镁、钾、钠、锂、钡,或其混合物。在一些实施例中,洗涤剂不含钡。合适的洗涤剂可包括石油磺酸和长链单或二烷基芳基磺酸的碱金属或碱土金属盐,其中所述芳基为苯甲基、甲苯基和二甲苯基。适合的去垢剂的实例包括但不限于:苯酚钙、含硫苯酚钙、磺酸钙、杯芳酸钙(calcium calixarates)、柳芳酸钙(calcium salixarates)、水杨酸钙、羧酸钙、磷酸钙、单硫代磷酸钙和/或二硫代磷酸钙、烷基酚钙、硫偶联烷基酚钙化合物、亚甲基桥连酚钙、苯酚镁、含硫苯酚镁、磺酸镁、杯芳酸镁(magnesium calixarates)、柳芳酸镁(magnesium salixarates)、水杨酸镁、羧酸镁、磷酸镁、单硫代磷酸镁和/或二硫代磷酸镁、烷基酚镁、硫偶联烷基酚镁化合物、亚甲基桥连酚镁、苯酚钠、含硫苯酚钠、磺酸钠、杯芳酸钠(sodium calixarates)、柳芳酸钠(sodium salixarates)、水杨酸钠、羧酸钠、磷酸钠、单硫代磷酸钠和/或二硫代磷酸钠、烷基酚钠、硫偶联烷基酚钠化合物,或亚甲基桥连酚钠。

[0193] 高碱性洗涤剂添加剂在所属领域中是众所周知的且可为碱金属或碱土金属高碱性洗涤剂添加剂。这类洗涤剂添加剂可通过使金属氧化物或金属氢氧化物与基质和二氧化碳气体反应制备。基质通常为酸,例如,如经脂肪族取代的磺酸、经脂肪族取代的甲酸或经脂肪族取代的酚的酸。

[0194] 术语“高碱性”涉及金属盐,如磺酸、甲酸和苯酚的金属盐,其中存在的金属的量超过化学计量。这些盐可具有超过100%的转化水平(即,它们可包含大于将酸转化为其“正常”,“中性”盐所需的理论金属量的100%)。表达“金属比率”通常缩写为MR,用于表示,根据已知化学反应性和化学计量,在高碱性盐中金属的总化学当量与中性盐中金属的化学当量的比率。在正常或中性盐中,金属比率为1,并且在高碱性盐中MR大于1。它们通常被称为高碱性、超碱性或超级碱性盐,并且可为有机的硫酸、羧酸或酚的盐。

[0195] 发动机油组合物的高碱性洗涤剂的总碱值(TBN)可大于约200mg KOH/克或更大,或如另外的实例,约250mg KOH/克或更大,或约350mg KOH/克或更大,或约375mg KOH/克或更大,或约400mg KOH/克或更大。

[0196] 合适的高碱性洗涤剂的实例包括但不限于:高碱性苯酚钙、高碱性含硫苯酚钙、高碱性磺酸钙、高碱性杯芳酸钙、高碱性柳芳酸钙、高碱性水杨酸钙、高碱性羧酸钙、高碱性磷酸钙、高碱性单硫代磷酸钙和/或二硫代磷酸钙、高碱性烷基酚钙、高碱性硫偶联烷基酚钙化合物、高碱性亚甲基桥连酚钙、高碱性苯酚镁、高碱性含硫苯酚镁、高碱性磺酸镁、高碱性

杯芳酸镁、高碱性柳芳酸镁、高碱性水杨酸镁、高碱性羧酸镁、高碱性磷酸镁、高碱性单硫代磷酸镁和/或二硫代磷酸镁、高碱性烷基酚镁、高碱性硫偶联烷基酚镁化合物,或高碱性亚甲基桥连酚镁。

[0197] 高碱性洗涤剂的金属与基质的比率可为1.1:1或2:1或4:1或5:1或7:1或10:1。

[0198] 在一些实施例中,洗涤剂在发动机中有效减少或防止生锈。

[0199] 洗涤剂可以约0.1wt%至约15wt%,或约0.2wt%至约8wt%,或约1wt%至约4wt%,或大于约4wt%至约8wt%存在。

[0200] 在一个实施例中,发动机油组合物包含一种或多种含钙洗涤剂。在一些实施例中,一种或多种含钙洗涤剂可以为发动机油组合物提供约900ppmw至约2500ppmw的钙的量存在。在另一个实施例中,一种或多种含钙洗涤剂可以为发动机油组合物提供约1000ppmw至约2200ppmw的钙,或约1100ppmw至约2000ppmw的钙的量存在。

[0201] 在另一个实施例中,含钙洗涤剂包含足以将至少300ppmw的钙递送至发动机油组合物的量的苯酚钙。

[0202] 在另一个实施例中,含钙洗涤剂包含含钙洗涤剂的混合物,其中大于50%的混合物为磺酸钙洗涤剂。

[0203] 分散剂

[0204] 发动机油组合物可以任选地进一步包含一种或多种分散剂或其混合物。分散剂通常称为无灰型分散剂,因为在发动机油组合物中混合之前,其不含有形成灰分的金属并且当添加到润滑剂中时其通常不促成任何灰分。无灰型分散剂的特征为具有附接到相对高分子量烃链的极性基。典型的无灰分散剂包括N-取代长链烯基丁二酰亚胺。N-取代长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺,其中聚异丁烯取代基的数均分子量在约350至约50,000或到约5,000或至约3,000范围内。丁二酰亚胺分散剂和其制备公开于例如美国专利第7,897,696号或美国专利第4,234,435号中。聚烯烃可由含有约2至约16、或约2至约8、或约2至约6个碳原子的可聚合单体制备。丁二酰亚胺分散剂通常为由(一种或多种)多胺,通常为聚(亚乙基胺),形成的酰亚胺。

[0205] 在一个实施例中,本发明进一步包含至少一种聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂,其衍生自数均分子量在约350至约50,000或至约5000或至约3000范围内的聚异丁烯。聚异丁烯琥珀酰亚胺可单独或与其它分散剂组合使用。

[0206] 在一些实施例中,聚异丁烯(当包括时)可以具有大于50mol%、大于60mol%、大于70mol%、大于80mol%或大于90mol%的末端双键。这类PIB也被称为高度反应性PIB("HR-PIB")。数均分子量在约800至约5000范围内的HR-PIB适用于本公开的实施例中。常规PIB通常具有小于50mol%、小于40mol%、小于30mol%、小于20mol%或小于10mol%的末端双键。

[0207] 数均分子量在约900至约3000范围内的HR-PIB可为合适的。这类HR-PIB为可商购的或可通过在存在非氯化催化剂(如三氟化硼)的情况下聚合异丁烯来合成,如在Boerzel等人的美国专利第4,152,499号和Gateau等人的美国专利第5,739,355号中所描述。当用于前述热烯反应时,由于提高的反应性,因此HR-PIB可提高反应转化率并且降低沉积物形成量。合适的方法描述于美国专利第7,897,696号中。

[0208] 在一个实施例中,本公开进一步包含至少一种衍生自聚异丁烯丁二酸酐("PIBSA")的分散剂。PIBSA平均每聚合物可具有约1.0和约2.0之间的丁二酸部分。

[0209] 烯基或烷基丁二酸酐的活性%可使用色谱技术确定。此方法描述于美国专利第5,334,321号的第5列和第6列中。

[0210] 聚烯烃的百分比转化率使用美国专利第5,334,321号的第5列和第6列中的方程式由活性%计算。

[0211] 除非另外说明,否则所有百分比均以重量百分比计并且所有分子量均为数均分子量。数均分子量通过¹H-NMR或可凝胶渗透色谱法(GPC)确定,如中描述于美国专利第5,266,223号中,利用聚苯乙烯标准品。GPC方法此外提供分子量分布信息;参见W.W.Yau, J.J.Kirkland和D.D.Bly"现代尺寸排阻液相色谱法(Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)"约翰·威利父子出版公司,纽约,1979。

[0212] 在一个实施例中,分散剂可衍生自聚 α -烯烃(PAO)丁二酸酐。

[0213] 在一个实施例中,分散剂可衍生自烯烃顺丁烯二酸酐共聚物。作为一个实例,分散剂可被描述为聚PIBSA。

[0214] 在一个实施例中,分散剂可衍生自反应或接枝到乙烯-丙烯共聚物的酸酐。

[0215] 合适类别的分散剂可衍生自烯烃共聚物(OCP),更具体地,乙烯-丙烯分散剂,其可接枝有马来酸酐。可以与官能化OCP反应的更完整的含氮化合物列表描述于美国专利第7,485,603号;第7,786,057号;第7,253,231号;第6,107,257号;和第5,075,383号;和/或为可商购的。

[0216] 一类合适的分散剂可为曼尼希碱(Mannich bases)。曼尼希碱为由经较高分子量烷基取代的苯酚、聚亚烷基多元胺与醛(如甲醛)的缩合形成的材料。曼尼希碱更详细地描述于美国专利第3,634,515号中。

[0217] 一类合适的分散剂可为高分子量酯或半酯酰胺。

[0218] 合适的分散剂也可由常规方法通过与各种试剂中的任何一种反应后处理。在这些中为硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、腈、环氧化物、碳酸酯、环碳酸酯、受阻酚酯以及磷化合物。US 7,645,726、US 7,214,649和US 8,048,831以全文引用的方式并入本文中。

[0219] 除了碳酸酯和硼酸后处理之外,两种化合物都可用被设计成改进或赋予不同特性的多种后处理法后处理或进一步后处理。这类后处理包括在美国专利第5,241,003号的第27至29栏中概述的那些,以引用的方式并入本文中。这类处理包括用以下处理:

[0220] 无机磷酸或无水物(例如美国专利第3,403,102号和第4,648,980号);

[0221] 有机磷化合物(例如美国专利第3,502,677号;

[0222] 五硫化磷;

[0223] 如上文已经提到的硼化合物(例如美国专利第3,178,663号和第4,652,387号;

[0224] 羧酸、聚羧酸、酸酐和/或酰卤(例如美国专利第3,708,522号和第4,948,386号;

[0225] 环氧化物、聚环氧化物或硫代环氧化物(例如美国专利第3,859,318号和第5,026,495号);

[0226] 醛或酮(例如,美国专利第3,458,530号);

[0227] 二硫化碳(例如,美国专利第3,256,185号);

[0228] 缩水甘油(例如,美国专利号第4,617,137号);

[0229] 尿素、硫脲或胍(例如,美国专利第3,312,619号;第3,865,813号;和英国专利GB

1,065,595) ;

[0230] 有机磺酸 (例如,美国专利第3,189,544号和英国专利GB 2,140,811) ;

[0231] 烯基氰化物 (例如,美国专利第3,278,550号和第3,366,569号) ;

[0232] 双烯酮 (例如,美国专利第3,546,243号) ;

[0233] 二异氰酸酯 (例如,美国专利第3,573,205号)

[0234] 烷烃砜 (例如,美国专利第3,749,695号) ;

[0235] 1,3-二羰基化合物 (例如,美国专利第4,579,675号) ;

[0236] 烷氧基化醇或酚的硫酸盐 (例如,美国专利第3,954,639号) ;

[0237] 环内酯 (例如,美国专利第4,617,138号;第4,645,515号;第4,668,246号;第4,963,275号;和第4,971,711号) ;

[0238] 环状碳酸酯或硫代碳酸酯、线性单碳酸酯或聚碳酸酯,或氯甲酸酯 (例如,美国专利第4,612,132号;第4,647,390号;第4,648,886号;第4,670,170号) ;

[0239] 含氮羧酸 (例如,美国专利第4,971,598号和英国专利GB 2,140,811) ;

[0240] 羟基保护的氯代羰基氧基化合物 (例如,美国专利第4,614,522号) ;

[0241] 内酰胺、硫代内酰胺、硫代内酯或二噻内酯 (例如,美国专利第4,614,603号和第4,666,460号) ;

[0242] 环状氨基甲酸酯、环状硫代氨基甲酸酯或环状二硫代氨基甲酸酯 (例如,美国专利第4,663,062号和第4,666,459号) ;

[0243] 羟基脂肪族羧酸 (例如美国专利第4,482,464号;第4,521,318号;第4,713,189号) ;

[0244] 氧化剂 (例如,美国专利第4,379,064号) ;

[0245] 五硫化二磷和多亚烷基多胺的组合 (例如,美国专利第3,185,647号) ;

[0246] 羧酸或醛或酮和硫或氯化硫的组合 (例如美国专利第3,390,086号;第3,470,098号) ;

[0247] 肼和二硫化碳的组合 (例如,美国专利第3,519,564号) ;

[0248] 醛和酚的组合 (例如,美国专利第3,649,229号;第5,030,249号;第5,039,307号) ;

[0249] 醛和二硫代磷酸的O-二酯的组合 (例如,美国专利第3,865,740号) ;

[0250] 羟基脂肪族羧酸和硼酸的组合 (例如美国专利第4,554,086号) ;

[0251] 羟基脂肪族羧酸然后甲醛和苯酚的组合 (例如美国专利第4,636,322号) ;

[0252] 羟基脂肪族羧酸并且然后脂肪族二羧酸的组合 (例如美国专利第4,663,064号) ;

[0253] 甲醛和苯酚并且然后乙醇酸的组合 (例如美国专利第4,699,724号) ;

[0254] 羟基脂肪族羧酸或草酸并且然后二异氰酸酯的组合 (例如美国专利第4,713,191号) ;

[0255] 无机酸或磷酸酐或其部分或全部硫类似物和硼化合物的组合 (例如美国专利第4,857,214号) ;

[0256] 有机二元酸然后不饱和脂肪酸并且然后亚硝基芳香族胺任选地随后硼化合物并且然后乙醇酸剂的组合 (例如美国专利第4,973,412号) ;

[0257] 醛和三唑的组合 (例如,美国专利第4,963,278号) ;

[0258] 醛与三唑然后硼化合物的组合 (例如美国专利第4,981,492号) ;和

[0259] 环状内酯和硼化合物的组合(例如美国专利第4,963,275号和第4,971,711号)。上述专利以其全文并入在本文中。

[0260] 合适的分散剂的TBN在无油基础上可为约10到约65,相当于如果对含有约50%稀释油的分散剂样品测量,那么为约5到约30TBN。

[0261] 分散剂(如果存在)可以发动机油组合物的最终重量计足以提供至多约12wt%的量使用。可使用的分散剂的另一种量以发动机油组合物的最终重量计可为约0.1wt%至约10wt%,或约0.1wt%至约8.5wt%,或约3wt%至约8wt%,或约1wt%至约6wt%,或约7wt%至约12wt%。在一些实施例中,发动机油组合物利用混合分散剂系统。可使用以任何期望比率的单一类型分散剂或两种或更多种类型的分散剂的混合物。

[0262] 在一些实施例中,发动机油组合物进一步包含含氮分散剂。在这类实施例中,来自洗涤剂的总金属与来自分散剂的总氮的比率小于2.5,或更优选地小于2.0。

[0263] 摩擦改进剂

[0264] 本文发动机油组合物也可任选地含有一种或多种摩擦改进剂。合适的摩擦改进剂可包含含有金属以及不含金属的摩擦改进剂,并且可包括但不限于:咪唑啉、酰胺、胺、丁二酰亚胺、烷氧基化胺、烷氧基化醚胺、胺氧化物、酰氨基胺、腈、甜菜碱、季铵、亚胺、胺盐、氨基胍、烷醇酰胺、磷酸酯、含金属化合物、甘油酯、硫化脂肪化合物和烯烃、葵花油其它天然产生植物或动物油、二羧酸酯、多元醇的酯或偏酯和一种或多种脂肪族或芳香族羧酸等。

[0265] 合适的摩擦改进剂可含有选自直链、支链或芳香族烃基或其混合物的烃基并且可为饱和的或不饱和的。烃基可由碳和氢或杂原子(如硫或氧)构成。烃基可在约12至约25个碳原子范围内。在一些实施例中,摩擦指数改进剂可为长链脂肪酸酯。在另一个实施例中,长链脂肪酸酯可为单酯或二酯或(三)甘油酯。摩擦改进剂可为长链脂肪酰胺、长链脂肪酯、长链脂肪环氧化物衍生物或长链咪唑啉。

[0266] 其它适合摩擦改进剂可包括有机、无灰(不含金属)、不含氮有机摩擦改进剂。这类摩擦改进剂可包括通过使羧酸和酸酐与烷醇反应形成的酯,并且大体上包括共价键结到亲油性烃链的极性端基(例如羧基或羟基)。有机无灰不含氮摩擦改进剂的一个实例大体上已知为单油酸甘油酯(GMO),其可以含有油酸的单酯、二酯和三酯。其它合适的摩擦改进剂描述于美国专利第6,723,685号中,所述专利以全文引用的方式并入本文中。

[0267] 胺类摩擦改进剂可以包括胺或多胺。这类化合物可具有线性饱和或不饱和的烃基或其混合物,并且可含有约12至约25个碳原子。合适的摩擦改进剂的其它实例包括烷氧基化胺和烷氧基化醚胺。这类化合物可具有饱和或不饱和直链烃基或其混合物。其可含有约12至约25个碳原子。实例包括乙氧基化胺和乙氧基化醚胺。

[0268] 胺和酰胺可按原样使用或以与含硼化合物(如氧化硼、卤化硼、偏硼酸酯、硼酸或硼酸单、二或三烷基酯)形成的加成物或反应产物形式使用。其它合适的摩擦改进剂描述在美国专利第6,300,291号中,以全文引用的方式并入本文中。

[0269] 摩擦改进剂可任选地在如约0.01wt%至约5.0wt%,或约0.05wt%至约2wt%,或约0.1wt%至约2wt%的范围内存在。

[0270] 含钼组分

[0271] 本文发动机油组合物还可任选地含有一种或多种含钼化合物。油溶性含钼化合物可具有抗磨损剂、抗氧化剂、摩擦改进剂或其混合物的功能性能。油溶性含钼化合物可包括

二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代亚膦酸钼、含钼化合物的胺盐、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼、羧酸钼、烷醇钼、三核有机钼化合物,和/或其混合物。硫化钼包括二硫化钼。二硫化钼可呈稳定分散体形式。在一个实施例中,油溶性含钼化合物可以选自以下组成的组:二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、含钼化合物的胺盐,和其混合物。在一个实施例中,油溶性钼化合物可为二硫代氨基甲酸钼。

[0272] 可以使用的含钼化合物的适合实例包括以如下商标出售的商业材料:得自 R.T.Vanderbilt 有限公司(R.T.Vanderbilt Co.,Ltd.)的 Molyvan 822TM、MolyvanTM A、Molyvan 2000TM和 Molyvan 855TM,和可购自艾迪科公司(Adeka Corporation)的 Sakura-LubeTM S-165、S-200、S-300、S-310G、S-525、S-600、S-700和 S-710,以及其混合物。合适的含钼组分描述于 US 5,650,381、US RE 37,363 E1、US RE 38,929 E1 和 US RE 40,595 E1 中,所述文献以全文引用的方式并入本文中。

[0273] 此外,钼化合物可为酸性钼化合物。包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其它钼酸碱金属盐以及其它钼盐,例如钼酸氢钠、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三氧化钼或类似酸性钼化合物。替代地,组合物可通过碱性氮化合物的钼/硫络合物提供钼,如描述于,例如,美国专利第4,263,152号;第4,285,822号;第4,283,295号;第4,272,387号;第4,265,773号;第4,261,843号;第4,259,195号和第4,259,194号;以及 WO 94/06897,其全文以引用的方式并入本文中。

[0274] 另一类合适的有机钼化合物为三核钼化合物,如具有式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些和其混合物,其中 S 表示硫, L 表示独立选择的具有有机基团的配体,所述有机基团具有足以赋予化合物在油中的可溶性或可分散性的碳原子数, n 为 1 至 4, k 在 4 到 7 范围内变化, Q 选自中性供电子化合物的组,如水、胺、醇、膦和醚,并且 z 在 0 到 5 范围内而且包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中可存在总共至少 21 个碳原子,如至少 25、至少 30 或至少 35 个碳原子。其它合适的含钼化合物描述于美国专利第 6,723,685 号中,所述专利以全文引用的方式并入本文中。

[0275] 油溶性含钼化合物的存在量可足以提供约 0.5ppm 至约 2000ppm、约 1ppm 至约 700ppm、约 1ppm 至约 550ppm、约 5ppm 至约 300ppm 或约 20ppm 至约 250ppm 的钼。

[0276] 含过渡金属的化合物

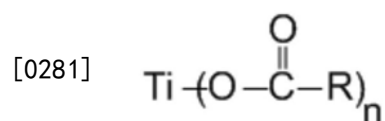
[0277] 在另一个实施例中,油溶性化合物可为含过渡金属的化合物或类金属。过渡金属可包括但不限于:钛、钒、铜、锌、镓、钼、钽、钨等。适合类金属包括但不限于:硼、硅、锑、碲等。

[0278] 在一个实施例中,油溶性含过渡金属的化合物可用作抗磨损剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂或多于这些功能中的一种。在一个实施例中,油溶性含过渡金属的化合物可为油溶性钛化合物,如钛(IV)醇盐。在所公开技术中可使用的或可用于制备所公开技术的油溶性材料的含钛化合物为各种 Ti(IV) 化合物,如氧化钛(IV);硫化钛(IV);硝酸钛(IV);醇钛(IV),如甲醇钛、乙醇钛、丙醇钛、异丙醇钛、丁醇钛、2-乙基己醇钛;以及其它含钛化合物或络合物,包括(但不限于)苯酚钛;羧酸钛,如 2-乙基-1-3-己二酸钛或柠檬酸钛或油酸钛;和(三乙醇氨酸根)异丙醇钛(IV)。在所公开技术内涵盖的其它形式钛包括磷酸钛,如二硫代磷酸钛(例如二烷基二硫代磷酸钛),和磺酸钛(例如烷基苯磺酸钛),或一般来说,钛化合物与各种酸性材料反应以形成盐(如油可溶性盐)的反应产物。含钛化合物因

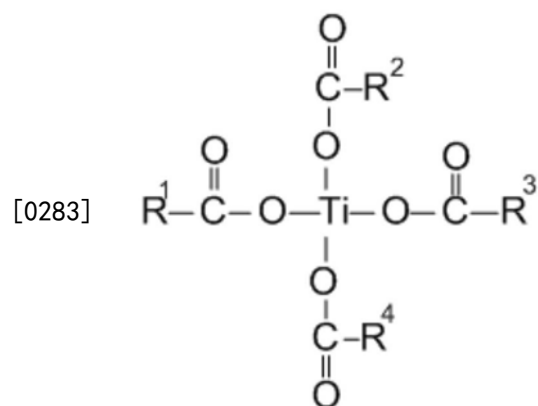
此尤其可衍生自有机酸、醇和二醇。Ti化合物也可以二聚或低聚形式存在,含有Ti--O--Ti结构。这类钛材料为可商购的或可通过所属领域的技术人员显而易见的适当合成技术制备。其在室温下以固体或液体形式存在,这取决于具体化合物。它们也可以在适当惰性溶剂中的溶液的形式提供。

[0279] 在一个实施例中,钛可供应为Ti改性的分散剂,如丁二酰亚胺分散剂。这类材料可通过在钛醇盐和经烷基取代的丁二酸酐(如烯基(或烷基)丁二酸酐)之间形成钛混合酸酐制备。所得钛酸盐-琥珀酸盐中间体可直接使用,或可与多种材料中的任何一种反应,如(a)具有游离的,可缩合的-NH官能团的多胺类琥珀酰亚胺/酰胺分散剂;(b)多胺类琥珀酰亚胺/酰胺分散剂的组分,即烯基-(或烷基-)琥珀酸酐和多胺,(c)通过经取代的琥珀酸酐与多元醇、氨基醇、多胺或其混合物的反应制备的含羟基聚酯分散剂。替代地,钛酸盐-琥珀酸盐中间体可与其它试剂,如醇、氨基醇、醚醇、聚醚醇或多元醇或脂肪酸反应,并且直接使用其产物来将Ti赋予润滑剂,或如上文所描述进一步与丁二酸分散剂反应。举例来说,1份(按摩尔计)钛酸四异丙酯可以与约2份(按摩尔计)经聚异丁烯取代的丁二酸酐在140℃-150℃下反应5到6小时,以提供钛改性的分散剂或中间体。所得物质(30g)可进一步与来自聚异丁烯取代丁二酸酐的丁二酰亚胺分散剂和聚乙烯聚胺混合物(127克+稀释油)在150℃下反应1.5小时,以产生钛改质丁二酰亚胺分散剂。

[0280] 另一种含钛化合物可以是钛醇盐与C₆至C₂₅羧酸的反应产物。反应产物可由下式表示:



[0282] 其中n为选自2、3和4的整数,并且R为含有约5至约24个碳原子的烃基,或由下式表示:



[0284] 其中R¹、R²、R³和R⁴中的每一个为相同或不同的,并且选自含有约5到约25个碳原子的烃基。合适的羧酸可包括但不限于:己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、环己甲酸、苯乙酸、苯甲酸、新癸酸等。

[0285] 在一个实施例中,油性钛化合物在发动机油组合物中的存在量可以提供以重量计0至3000ppm钛,或以重量计25至约1500ppm钛,或按重量计约35ppm至500ppm钛或约50ppm至约300ppm。

[0286] 其它任选的添加剂

[0287] 可选择其它添加剂以执行润滑流体需要的一种或多种功能。另外,一种或多种所提到的添加剂可为多功能的并且提供除了本文中指定功能之外的或不同于本文中指定功能的功能。

[0288] 根据本发明的发动机油组合物可任选地包含其它性能添加剂。其它性能添加剂可为除本公开的指定添加剂之外的添加剂和/或可包含以下中的一种或多种:金属去活化剂、粘度指数改进剂、洗涤剂、无灰TBN促进剂、摩擦改进剂、抗磨损剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、分散剂、分散剂粘度指数改进剂、极压剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、破乳剂、乳化剂、倾点下降剂、密封溶胀剂和其混合物。通常,完全配制的发动机油将含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0289] 合适的金属去活化剂可包括,苯并三唑衍生物(通常甲苯基三唑)、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或2-烷基二硫代苯并噻唑;泡沫抑制剂,包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯和任选地乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂,包括磷酸三烷酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷以及(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物;倾点下降剂,包括顺丁烯二酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0290] 合适的泡沫抑制剂包括硅类化合物,如硅氧烷。

[0291] 合适的倾点下降剂可包括聚甲基丙烯酸甲酯或其混合物。倾点下降剂可以发动机油组合物的最终重量计以足以提供约0wt%至约5wt%、约0.01wt%至约4wt%,或约0.05wt%至约2.0wt%的量存在。

[0292] 合适的防锈剂可为具有抑制铁金属表面腐蚀的特性的单一化合物或化合物混合物。本文有用的防锈剂的非限制性实例包括:油溶性高分子量有机酸,如2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、二十二烷酸、以及蜡酸;以及包括二聚酸以及三聚酸的油溶性多元羧酸,如由松油脂肪酸、油酸和亚油酸产生的那些。其它合适的腐蚀抑制剂包括分子量在约600至约3000范围内的长链 α, ω -二羧酸,和其中烯基含有约10个或更多个碳原子的烯基丁二酸,如四丙烯基丁二酸、十四烯基丁二酸和十六烯基丁二酸。另一种有用的类型的酸性腐蚀抑制剂为在烯基中具有约8至约24个碳原子的烯基丁二酸与醇(如聚乙二醇)的半酯。这类烯基丁二酸的对应半酰胺也是有用的。有用的防锈剂为高分子量有机酸。在一些实施例中,发动机油不含防锈剂。

[0293] 生锈或腐蚀抑制剂(如果存在)可以发动机油组合物的最终重量计以足以提供约0wt%至约2wt%、约0.01wt%至约1wt%、约0.01wt%至约0.5的量使用。

[0294] 一般来说,合适的曲轴箱润滑剂可包括在下表中列出的范围中的添加剂组分。

[0295] 表2

	组分	Wt%	Wt%
		(合适的实施例)	(合适的实施例)
[0296]	(一种或多种) 分散剂	0.1 - 10.0	1.0 - 8.5
	(一种或多种) 抗氧化剂	0.01 - 5.0	0.1 - 3.0
	(一种或多种) 洗涤剂	0.1 - 15.0	0.2 - 5.0
	(一种或多种) 无灰 TBN 增效剂	0.0 - 1.0	0.01 - 0.5
	(一种或多种) 腐蚀抑制剂	0.0 - 5.0	0.0 - 2.0
	(一种或多种) 二烷基二硫代磷酸金属	0.1 - 6.0	0.1 - 4.0
	(一种或多种) 不含灰分磷化合物	0.0 - 6.0	0.0 - 4.0
	(一种或多种) 消泡剂	0.0 - 5.0	0.001 - 0.15
	(一种或多种) 抗磨损剂	0.0 - 1.0	0.0 - 0.8
	(一种或多种) 倾点下降剂	0.0 - 5.0	0.01 - 1.5
	(一种或多种) 粘度指数改进剂	0.1 - 20.0	0.25 - 13.0
	(一种或多种) 分散剂粘度指数改进剂	0.1 - 10.0	1.0 - 5.0
	(一种或多种) 摩擦改进剂	0.01 - 5.0	0.05 - 2.0
	(一种或多种) 基础油	其余部分	其余部分
	总计	100	100

[0297] 上文每种组分的百分比表示以最终发动机油组合物的重量计每种组分的重量百分比。发动机油组合物的剩余部分由一种或多种基础油组成。

[0298] 可将用于配制本文所述组合物的添加剂单独地或以各种子组合形式共混到基础油中。然而,使用添加剂浓缩物(即,添加剂加稀释剂,如烃溶剂)同时共混所有组分可为合适的。

[0299] 实例

[0300] 以下实例是对本公开的方法和组合物的说明而不是限制。在以下实例中,确定在发动机油组合物中并入分散剂粘度指数改进剂(DVII)对烟灰处理、磨损保护和淤渣处理的影响。在这些实例中使用的DVII为胺官能化的烯烃共聚物分散剂粘度指数改进剂,其包含如本文所述的酰化乙烯-丙烯共聚物和多胺化合物的反应产物。

[0301] 表3概括在实例1-6中使用的组分。

[0302] 表3

组分	1	2	3	4 (6)	5	6 (7)
粘度等级	5W-20	5W-20	0W-20	0W-20	0W-20	0W-20
来自分散剂的 N 的总 ppm	760	760	860	850	950	760
来自洗涤剂的 Ca 的总 ppm	3090	1400	1370	2000	1380	1350
来自洗涤剂的金属的总 ppm	3090	2340	1840	2000	1760	1350
P 的 ppm	800	800	740	800	780	800
来自含钼添加剂的 Mo 的 ppm	40	40	100	100	100	100
分散剂粘度指数改进剂, wt%	0	1.0	0	1.0	1.0	2.6
来自洗涤剂的总金属与来自分散剂的总氮的比率	4.07	3.08	2.14	2.35	1.85	1.78
凸轮磨损出口, μm	94	65	91	46	36	11
凸轮磨损入口, μm	76	37	41	49	15	9

活塞清洁度, 优点	30	17	13	23	19	31
淤渣, 优点	9.1	9.1	9.1	9.1	9.3	9.4

[0305] 使用OM646LA磨损测试来测试实例1-6的发动机油以评估在发动机中的磨损保护。

[0306] OM646LA发动机磨损测试

[0307] OM646LA发动机磨损测试为评估在发动机中凸轮和挺杆磨损、孔抛光和气缸磨损的方法。OM646LA磨损测试采用2.2升VTG涡轮增压器直接喷射四缸柴油测试发动机。发动机进行300小时的交替循环。结果呈现在上表3中。

[0308] 标准ACEA 2016 A3/B4;C3;C5。用于OM646LA的限值为ACEA/MB 229.31/51和VW 508.00/509.00。

[0309] ACEA 2016 A3/B4、C3和C5;MB 229.31/51;和VW 508.00/509.00限值包括在表4, 如参考用于在OM646LA发动机磨损测试中的磨损和清洁度水平的当前限值。

[0310] 表4

描述	ACEA 2016 A3/B4	ACEA 2016 C3 & C5	MB 229.31	MB 229.51	VW 508.00/509.00
凸轮磨损出口, μm	最多 120	最多 120	最多 130	最多 110	最多 60
凸轮磨损入口, μm	最多 100	最多 100	最多 100	最多 90	最多 50
PC, 优点	最少 12	最少 12	最少 14	最少 16	最少 12
淤渣, 优点	最少 8.8	最少 8.8	最少 8.8	最少 9.1	最少 8.8

[0312] 在表3中, 实施例2表明, 在粘度等级为5W-20的润滑组合物中, 与没有DVII的实例1的类似润滑组合物相比, 存在少量DVII显著改进OM646LA发动机磨损试验的结果。

[0313] 实例3-6共混为0W-20油。实例3中的, 不存在DVII。在实例4中, 添加DVII并且改进磨损性能。实例5表明, 添加DVII以及降低来自洗涤剂的金属与来自分散剂的氮的比率导致甚至更好的磨损改进。与实施例5相比, 实施例6包括大于两倍的DVII量和甚至更低的来自洗涤剂的金属与来自分散剂的氮的比例。实例6示出甚至更好的磨损的改进。

[0314] 在考虑说明书和本文公开的实施例的实践之后,本公开的其它实施例对所属领域的技术人员将显而易见。如在整個说明书和权利要求书中所使用,“一(a)”和/或“一(an)”可指一个或多于一个。除非另外规定,否则在说明书和权利要求书中使用的所有表达成分、特性的量的数字,如分子量、百分比、比率、反应条件等,应理解为在所有例子中由术语“约”修饰,无论术语“约”是否存在。因此,除非相反地指示,否则本说明书和权利要求书中所阐述的数目参数为可根据通过本公开设法获得的期望特性变化的近似值。至少,并且不试图限制等效物原则应用于权利要求书的范围,至少应鉴于所报告的有效数字的数目并且通过应用一般四舍五入技术解释每个数目参数。尽管阐述本公开的广泛范围的数值范围和参数为近似值,但是在特定实例中所阐述的数值为尽可能精确报告的。但是,任何数值固有地含有某些由其对应测试测量值中所发现的标准差必然造成的误差。希望仅将说明书和实例视为例示性的,其中本公开的真实范围由以下权利要求书来指示。

[0315] 前述实施例在实践中容易产生相当大的变化。因此,实施例不旨在限于上文阐述的特定范例。相反,前述实施例属于所附权利要求书(包括可按照法律获得的其等效物)的范围内。通常在领域中遇到的并且所属领域的技术人员显而易见的各种条件和参数的合适的修改和调适在本公开的范围內。

[0316] 本文引用的所有专利和公开完全以全文引用的方式并入本文中。

[0317] 申请人不旨在将任何公开的实施例贡献于公众,并且一定程度上任何公开的修改或更改可能并非在字面上落入权利要求书的范围,在等效物原则下认为它们是本文的一部分。