(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001966 B
(45)授权公告日 2020.08.04

(21)申请号 201580062858.3

(22)申请日 2015.10.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001966 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
62/082,651 2014.11.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/055933 2015.10.16

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/081111 EN 2016.05.26

(73)专利权人 路博润公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 张琰湜 M·J·麦克吉尼斯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 徐国栋 唐秀玲

(51)Int.Cl.
C10M 139/00(2006.01)
C10N 30/12(2006.01)
C10N 40/25(2006.01)

(56)对比文件
JP S62502473 A,1987.09.24,
US 6004910 A,1999.12.21,
WO 2012162020 A1,2012.11.29,
EP 1835013 A1,2007.09.19,

审查员 郑晓晓

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

润滑油组合物

(57)摘要

本发明提供包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑剂组合物,其中含硼化合物包含硼酸酯,所述硼酸酯包含至少一个在?或更高位置上具有支链的烷基。本发明进一步涉及用润滑剂组合物润滑内燃机的方法。

CN 107001966 B

1.一种润滑剂组合物,其包含:

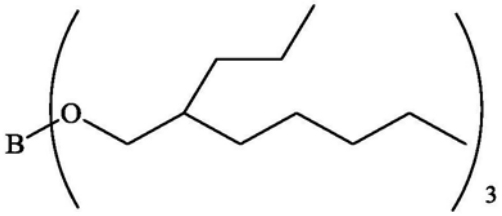
a)具有润滑粘度的油,和

b)硼酸酯,其为硼酸和2-丙基庚醇的反应产物,

所述硼酸酯以向润滑剂组合物提供100至200ppm重量份硼的量存在。

2.根据权利要求1的润滑剂组合物,其中硼酸酯包含三烷基硼酸酯。

3.根据权利要求2的润滑剂组合物,其中硼酸酯包含以下结构表示的材料:



。

4.根据权利要求1-3中任一项的润滑剂组合物,其进一步包含过碱性清净剂。

5.根据权利要求1-3中任一项的润滑剂组合物,其进一步包含至少一种具有1-110mg KOH/g的总碱值的胺官能化分散剂。

6.根据权利要求1-3中任一项的润滑剂组合物,其进一步包含足以提供给润滑剂组合物0.5-8mg KOH/g的TBN的量的至少一种胺官能化分散剂。

7.一种润滑机械装置的方法,其包括向其中供入根据权利要求1-6中任一项的润滑剂组合物。

8.根据权利要求7的方法,其中机械装置为内燃机。

9.一种降低内燃机中的腐蚀的方法,其包括:

提供润滑组合物,所述润滑组合物包含(a)具有润滑粘度的油,和(b)硼酸酯,其为硼酸和2-丙基庚醇的反应产物,所述硼酸酯以向润滑剂组合物提供100至200ppm重量份硼的量存在;和

将所述润滑组合物供入所述内燃机中。

润滑油组合物

发明领域

[0001] 本发明提供包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑组合物，其中含硼化合物可包含硼酸酯，所述硼酸酯包含至少一个在β或更高位置上具有支链的烷基。本发明进一步涉及润滑组合物在内燃机中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 熟知润滑油含有大量用于保护内燃机以防磨损、烟灰沉积物和酸形成的表面活性添加剂(包括抗磨剂、分散剂或清净剂)。通常，这类表面活性添加剂，包括二烷基二硫代磷酸锌(用于发动机润滑油的常用抗磨损添加剂为二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP))可能对轴承腐蚀或摩擦性能具有有害影响。

[0004] 这些添加剂化学物中的许多对铅或铜而言是腐蚀性的。配制者难以通过使用某些有益添加剂满足现有发动机油规格，同时还满足关于铅或铜腐蚀的规格。随着降低排放的工业规格和立法的引入，关于含灰、含硫和含磷组分存在更严厉的限制。例如，关于重型柴油机，引入了工业规格如API CJ-4，以及MACK T-11和Mack T-12试验。

[0005] 存在排放降低(通常NO_x形成、SO_x形成的降低)和发动机油润滑剂中硫酸盐灰降低的商业倾向。因此，含磷抗磨剂如ZDDP、过碱性清净剂如钙或镁磺酸盐和酚盐的量降低。因此，预期无灰添加剂以提供摩擦或抗磨性能。已知表面活性无灰化合物如无灰摩擦改进剂在一些情况下可提高金属，即铜或铅的腐蚀。铜和铅腐蚀可来自衍生自使用铜或铅的合金的轴承和其它金属发动机组件。因此，可能需要降低由无灰添加剂导致的腐蚀量。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及能够提供以下至少一项的润滑剂组合物：抗磨性能、摩擦改进(特别是以增强燃料经济性)、特压性能、抗氧化性能、铅和铜腐蚀抑制或密封溶胀性能。在一个实施方案中，本发明涉及能够提供铅或酮腐蚀抑制中的至少一项的润滑剂组合物。如本文所用，关于本文所述润滑剂组合物中存在的添加剂的量的提及基于无油报出，即活性物质的量。

[0008] 在一个实施方案中，本发明提供包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑剂组合物。

[0009] 在一个实施方案中，本发明提供包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑剂组合物，其中含硼化合物包含硼酸酯。

[0010] 在一个实施方案中，本发明提供包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑剂组合物，其中含硼化合物包含硼酸酯，其中硼酸酯包含至少一个在β或更高位置上具有支链的烷基。

[0011] 在一个实施方案中，本发明提供包含具有润滑粘度的油和硼酸酯的润滑剂组合物，所述硼酸酯包含至少一个具有约10至约32个碳原子的烷基，其中烷基在β或更高位置上具有支链。

[0012] 在一个实施方案中，本发明提供包含具有润滑粘度的油和硼酸酯的润滑剂组合物，所述硼酸酯包含至少一个具有约10至约32个碳原子的烷基，烷基在β或更高位置上具有支链，其中烷基具有由$-CH_2-C(R^1)(R^2)$表示的结构，其中R^1为约7至约18个碳原子的烷基，且

R^2为具有比R^1更少的碳原子的烷基。

[0013] 在一个实施方案中，本发明提供包含具有润滑粘度的油和硼酸酯的润滑剂组合物，所述硼酸酯包含至少一个具有约10至约32个碳原子的烷基，所述烷基在β或更高位置上具有支链，其中烷基衍生自格尔伯特醇。

[0014] 本发明还提供润滑机械装置的方法。该方法包括向机械装置中供入包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑剂组合物，其中含硼化合物包含硼酸酯，其中硼酸酯包含至少一个在β或更高位置上具有支链的烷基。

[0015] 发明详述

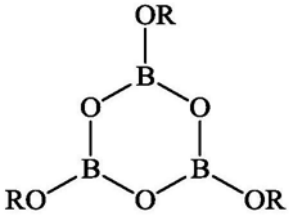
[0016] 本文所述发明提供包含具有润滑粘度的油和含硼化合物的润滑剂组合物和使用该润滑剂组合物润滑发动机的方法。

[0017] 含硼化合物

[0018] 在一个实施方案中，本发明润滑组合物包含含硼化合物。在一个实施方案中，含硼化合物包括硼酸酯或硼酸化醇。

[0019] 硼酸酯可通过硼化合物和选自环氧化合物、卤代醇化合物、表卤醇化合物、醇及其混合物的至少一种化合物反应而制备。

[0020] 在一个有用的实施方案中，硼酸酯为由下式中的一个或多个表示的化合物：$(RO)_3B$、$(RO)_2B-O-B(OR)_2$，或

[0021] 

[0022] 其中各个R独立地为有机基团且任何两个相邻R基团可一起形成环状基团。可使用上述中的两种或更多种的混合物。在一个实施方案中，R为烃基。各个式中的R基团中的碳原子总数必须足以使化合物可溶于基油中。一般而言，R基团中的碳原子总数为至少约10，在一个实施方案中，至少约12。R基团中的碳原子数目不存在限制。然而，在一些实施方案中，R基团可包含例如10-100个碳原子，进一步例如12-100个碳原子，甚至进一步例如10-50个碳原子，进一步例如12-50个碳原子，甚至进一步例如10-32个碳原子，甚至进一步例如12-32个碳原子。各个R基团可以与另一个相同，尽管它们可以为不同的。

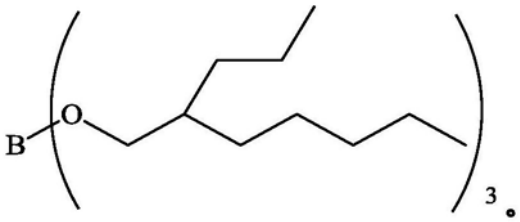
[0023] 适于制备硼酸酯的硼化合物包括选自硼酸(包括偏硼酸HBO_2，原硼酸H_3BO_3和四硼酸$H_2B_4O_7$)、氧化硼、三氧化硼和硼酸烷基酯的各种形式。硼酸酯也可由硼卤化物制备。

[0024] 在一个实施方案中，有用的R基团包括支化烷基。包含支化R基团的硼酸酯可由含硼化合物如硼酸与支化醇的反应形成。合适的支化醇可包括含有至少10或至少12个碳原子且其中醇在β或更高位置上支化的任何支化醇。合适的醇可选自在距离羟基的第二个碳上具有取代的格尔伯特醇，条件是格尔伯特醇具有至少约10，或者至少约12个碳原子，例如约10至约32个碳原子或约12至约32个碳原子。有用的支化醇还可包括2-丙基庚醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-辛基十二醇和异十三醇。其它有用的支化醇包括具有11-15个碳原子的支化异构醇如C_{11}、C_{12}、C_{13}、C_{14}、C_{15}及其混合物的混合物。有用的醇的商业实例包括由Exxon-Mobile Chemical Co.生产的**Exxal®**13，其为C_{11}、C_{13}和C_{14}异构醇的高度支化混合物；由

Sasol生产的**Marlipal®** 013，其为基于丁烷三聚物的加氢甲酰化的支化C_{13}醇混合物；也由Sasol生产的**ISALCHEM®**醇，其为具有11-15个碳原子的烷基链分布的伯异构醇，例如**ISALCHEM®** 123A，其为具有12和13个碳原子的醇的异构混合物，和**ISALCHEM®** 145A，其为具有14和15个碳原子的醇的异构混合物；和由Sasol生产的**SAFOL®** 23，其为支化和线性醇的混合物，其中支化醇上的支链远远高于β位，且其通过借助费托法得到的烯烃的加氢甲酰化生产。

[0025] 用于本发明中的硼酸酯可包含一个或多个支化烷基，所述烷基具有由$-CH_2-C(R^1)(R^2)$表示的结构，其中R^1为约7至约18个碳原子的烷基，且R^2为具有比R^1更少的碳原子的烷基。在一个实施方案中，R^2具有比R^1少2个的碳原子。应当理解R^1和R^2可具有任何碳原子数目，条件是支化烷基具有总计至少10，例如至少12个碳原子。有用的烷基包括2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基、十三烷基、2-癸基十四烷基、2-十二烷基十六烷基、2-十四烷基十八烷基、2-十六烷基二十烷基，以及上述的组合和混合物。

[0026] 在一个有用的实施方案中，含硼化合物包含由以下结构表示的硼酸酯：

[0027] 

[0028] 含硼化合物可以以足够的浓度用于本发明润滑油组合物中以提供具有5ppm至2000ppm，在一个实施方案中，15ppm至600ppm，在一个实施方案中，20ppm至300ppm，在一个实施方案中，100ppm至200ppm的硼含量的润滑油组合物。

[0029] 具有润滑粘度的油

[0030] 润滑组合物包含具有润滑粘度的油。这类油包括天然和合成油，衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油，未精炼、精炼、再精炼油，或其混合物。未精炼、精炼和再精炼油的更详细描述提供于国际公开WO2008/147704，第[0054]-[0056]段中(类似的公开内容提供于美国专利申请2010/197536中，参见[0072]-[0073])。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述于WO2008/147704的第[0058]-[0059]段中(类似的公开内容提供于美国专利申请2010/197536中，参见[0075]-[0076])。合成油还可通过费托反应制备，且通常可以为加氢异构化的费托烃或蜡。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。

[0031] 具有润滑粘度的油也可如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”的2008年4月版本，第1.3部分，亚标题1.3“Base Stock Categories”所述定义。在一个实施方案中，具有润滑粘度的油可以为APIII组或III组油。在一个实施方案中，具有润滑粘度的油可以为API I组油。

[0032] 存在的具有润滑粘度的油的量通常为从100重量%中减去本发明化合物和其它性能添加剂的量之和后的余量。

[0033] 润滑组合物可以为浓缩物和/或完全配制润滑剂的形式。如果本发明润滑组合物(包含本文所公开的添加剂)为浓缩物的形式(其可以与其它油结合以完全或部分地形成最终润滑剂),则这些添加剂与具有润滑粘度的油和/或与稀释油之比包括1:99-99:1重量计,或80:20-10:90重量计的范围。

[0034] 其它性能添加剂

[0035] 本发明组合物任选包含其它性能添加剂。其它性能添加剂可包括以下至少一种:金属减活剂、粘度改进剂、清净剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂(不同于本发明含硼化合物)、分散剂、分散剂粘度改进剂、特压剂、抗氧化剂、抑泡剂、反乳化剂、倾点下降剂、密封溶胀剂及其混合物。通常,完全配制润滑油包含这些性能添加剂中的一种或多种。

[0036] 在一个实施方案中,润滑组合物进一步包含其它添加剂。在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其进一步包含分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂或其混合物中的至少一种。在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其进一步包含聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂(通常烯烃共聚物,例如乙烯-丙烯共聚物)、抗氧化剂(包括酚类和胺类抗氧化剂)、过碱性清净剂(包括过碱性磺酸盐和酚盐)或其混合物中的至少一种。

[0037] 本发明分散剂可以为琥珀酰亚胺分散剂或其混合物。在一个实施方案中,分散剂可作为单一分散剂存在。在一个实施方案中,分散剂可作为两种或三种不同分散剂的混合物存在,其中至少一种可以为琥珀酰亚胺分散剂。

[0038] 琥珀酰亚胺分散剂可衍生自脂族多胺或其混合物。脂族多胺可以为脂族多胺如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或其混合物。在一个实施方案中,脂族多胺可以为亚乙基多胺。在一个实施方案中,脂族多胺可选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜残及其混合物。

[0039] 分散剂还可衍生自具有芳族胺的材料。可使用的芳族胺公开于国际公开WO2010/062842和WO2009/064685中(类似的公开内容提供于US 2010/298185中)。WO2009/064685的芳族胺通常与靛红酸酐反应。

[0040] 芳族胺通常不能是杂环。芳族胺可包括苯胺、硝基苯胺、氨基咔唑、4-氨基二苯胺(ADPA),和ADPA的偶联产物。在一个实施方案中,胺可以为4-氨基二苯胺(ADPA)或ADPA的偶联产物。芳族胺可包括双[对-(对-氨基苯胺基)苯基]-甲烷、2-(7-氨基-吖啶-2-基甲基)-N-4-{4-[4-(4-氨基-苯基氨基)-苄基]-苯基}-苯-1,4-二胺、N-{4-[4-(4-氨基-苯基氨基)-苄基]-苯基}-2-[4-(4-氨基-苯基氨基)-环己-1,5-二烯基甲基]-苯-1,4-二胺、N-[4-(7-氨基-吖啶-2-基甲基)-苯基]-苯-1,4-二胺或其混合物。

[0041] 分散剂可以为N-取代长链烯基琥珀酰亚胺。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。通常衍生出聚异丁烯琥珀酸酐的聚异丁烯具有350-5000,或者550-3000或750-2500的数均分子量。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备公开于例如美国专利3,172,892、3,219,666、3,316,177、3,340,281、3,351,552、3,381,022、3,433,744、3,444,170、3,467,668、3,501,405、3,542,680、3,576,743、3,632,511、4,234,435、Re 26,433和6,165,235、7,238,650以及EP专利申请0355895A中。

[0042] 在某些实施方案中,分散剂通过涉及少量氯或其它卤素存在的方法制备,如美国

专利7,615,521所述(参见例如第4栏第18-60行,和制备实施例A)。这类分散剂通常在烃基取代基与酸性或胺“头”基团的连接中具有一些碳环结构。在其它实施方案中,分散剂通过涉及“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栏第61行至第5栏第30行,和制备实施例B)。这类分散剂通常在连接点处不含所述碳环结构。在某些实施方案中,分散剂通过高亚乙烯基聚异丁烯与烯属不饱和酰化剂的自由基催化聚合制备,如美国专利8,067,347所述。

[0043] 分散剂可衍生自作为聚烯烃的高亚乙烯基聚异丁烯,即具有大于50、70,或者75%末端亚乙烯基(α和β异构体)。在某些实施方案中,琥珀酰亚胺分散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。

[0044] 分散剂还可显示出碱度,如通过总碱值(TBN)测量。TBN可通过ASTMD2896测定。这特别是分散剂用胺如多胺制备且胺包含一个或多个不与分散剂的酸性基团反应的氨基的情况。在一些实施方案中,分散剂的TBN可基于无油为1-110mg KOH/g,或者5-50mg KOH/g,或者10-40mg KOH/g或30-70mg KOH/g。然而,在一些实施方案中,分散剂可不显示碱度(即具有0或几乎0的TBN)。在一个实施方案中,分散剂具有通过D2896测量为0的TBN。这可以为碱性氮存在于分散剂上的情况。在一些实施方案中,润滑组合物包含提供给润滑组合物0.5-8mg KOH/g,或者0.75-4mg KOH/g,或者1.2-2.3mg KOH/g的TBN的量的至少一种碱性胺官能化分散剂。

[0045] 也可将分散剂通过常规方法通过与多种试剂中的任一种反应而后处理。其中,这些为硼化合物、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。

[0046] 分散剂可以以润滑组合物的0.1重量%至10重量%,或者2.5重量%至6重量%,或者3重量%至5重量%存在。

[0047] 在一个实施方案中,本发明润滑组合物进一步包含分散剂粘度改进剂。分散剂粘度改进剂可以以润滑组合物的0重量%至5重量%,或者0重量%至4重量%,或者0.05重量%至2重量%存在。

[0048] 分散剂粘度改进剂可包括官能化聚烯烃,例如用酰化剂如马来酸酐和胺官能化的乙烯-丙烯共聚物;用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯,或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物。分散剂粘度改进剂的更详细描述公开于国际公开WO2006/015130或美国专利4,863,623;6,107,257;6,107,258;和6,117,825中。在一个实施方案中,分散剂粘度改进剂可包括美国专利4,863,623(参见第2栏第15行至第3栏第52行)或国际公开WO2006/015130(参见第2页,第[0008]段,且制备实施例描述于第[0065]-[0073]段中)所述那些。

[0049] 在一个实施方案中,分散剂粘度改进剂可包括美国专利7,790,661,第2栏第48行至第10栏第38行所述那些。7,790,661的分散剂粘度改进剂包括:(a)包含羧酸官能或其反应性等价物的聚合物,所述聚合物具有大于5,000的数均分子量;和(b)包含至少一种芳族胺的胺组分,所述芳族胺包含至少一个能够与所述羧酸官能缩合以提供侧基的氨基和至少一个包含至少一个氮、氧或硫原子的其它基团,其中所述芳族胺选自(i)硝基取代的苯胺,(ii)包含通过-C(O)NR-基团、-C(O)O-基团、-O-基团、-N-N-基团或-SO_2-基团连接的两个芳族结构部分的胺,其中R为氢或烃基,所述芳族结构部分中的一个带有所述可缩合氨基,

(iii)氨基喹啉,(iv)氨基苯并咪唑,(v)N,N-二烷基苯二胺,和(vi)环取代的苄胺。

[0050] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其进一步包含含磷抗磨剂。通常,含磷抗磨剂可以为二烷基二硫代磷酸锌或其混合物。二烷基二硫代磷酸锌是本领域中已知的。抗磨剂可以以润滑组合物的0重量%至3重量%,或者0.1重量%至1.5重量%,或者0.5重量%至0.9重量%存在。在某些实施方案中,磷抗磨剂可以以提供给润滑组合物0.01-0.2或者0.015-0.15或者0.02-0.1或者0.025-0.08%磷的量存在。

[0051] 取决于其制备中所用醇的结构,二烷基二硫代磷酸锌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。

[0052] 在一个实施方案中,本发明提供进一步包含钼化合物的润滑组合物。钼化合物可选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐及其混合物。钼化合物可以提供给润滑组合物0-1000ppm,或者5-1000ppm,或者10-750ppm 5ppm至300ppm,或者20ppm至250ppm钼。

[0053] 在一个实施方案中,本发明提供进一步包含过碱性清净剂的润滑组合物。过碱性清净剂可选自不含硫酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。

[0054] 过碱性清净剂还可包括用包含酚盐和/或磺酸盐组分的混合表面活性剂体系形成的“混杂”清净剂,例如酚盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐/水杨酸盐,如例如美国专利6,429,178;6,429,179;6,153,565;和6,281,179所述。如果例如使用混杂磺酸盐/酚盐清净剂,则认为混杂清净剂相当于分别引入相同量酚盐和磺酸盐皂的单独酚盐和磺酸盐的量。

[0055] 通常过碱性清净剂可以为酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate和水杨酸盐的钠、钙或镁盐。过碱性酚盐和水杨酸盐通常具有180-450TBN的总碱值。过碱性磺酸盐通常具有250-600或300-500的总碱值。过碱性清净剂是本领域中已知的。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以为具有至少8的金属比的主要线性烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利申请2005065045(授予US 7,407,919)的第[0026]-[0037]段所述。线性烷基苯可具有连接在线性链上的任何位置,通常2、3或4位或其混合物上的苯环。主要线性烷基苯磺酸盐清净剂可特别用于帮助改进燃料经济性。

[0056] 在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以为支化烷基苯磺酸盐清净剂。支化烷基苯磺酸盐可由异构化α烯烃、低分子量烯烃的低聚物或其组合制备。合适的低聚物包括丙烯和/或丁烯的四聚物、五聚物和六聚物。在其它实施方案中,烷基苯磺酸盐清净剂可衍生自甲苯烷基化物,即烷基苯磺酸盐可具有至少2个烷基,其中至少一个为甲基,另一个为如上所述线性或支化烷基。油溶性烷基甲苯磺酸盐化合物,如美国专利申请2008/0119378的第[0046]-[0053]段所述。

[0057] 酚盐清净剂通常衍生自对-烃基苯酚，或者通常烷基苯酚。这类烷基苯酚可与硫偶联并过碱化，与醛偶联并过碱化，或者羧化以形成水杨酸盐清净剂。合适的烷基苯酚或烷基水杨酸盐包括用丙烯的低聚物烷基化的那些，即四丙烯基苯酚(即对-十二烷基苯酚或PDDP)和五丙烯基苯酚。合适的烷基苯酚或烷基水杨酸盐还包括用丁烯的低聚物，尤其是正丁烯的四聚物和五聚物烷基化的那些。其它合适的烷基苯酚或烷基水杨酸盐包括用α-烯烃、异构化α-烯烃和聚烯烃如聚异丁烯烷基化的那些。在一个实施方案中，润滑组合物包含少于0.2重量％，或者少于0.1重量％，或者甚至少于0.05重量％的衍生自PDDP的酚盐清净剂或水杨酸盐清净剂。在一个实施方案中，润滑剂组合物包含不是衍生自PDDP的酚盐清净剂或水杨酸盐清净剂。在一个实施方案中，润滑组合物包含由PDDP制备的酚盐清净剂或水杨酸盐清净剂，该清净剂包含少于1.0重量％未反应PDDP，或者少于0.5重量％未反应PDDP，或者基本不含PDDP。

[0058] 过碱性清净剂可以以0重量％至15重量％，或者1重量％至10重量％，或者3重量％至8重量％存在。例如在重型柴油机中，清净剂可以以润滑组合物的3重量％至5重量％存在。对于客车发动机，清净剂可以以润滑组合物的0.2重量％至1重量％存在。

[0059] 在一个实施方案中，润滑组合物包含抗氧化剂或其混合物。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％存在。

[0060] 抗氧化剂包括硫化烯烃、烷基化二苯胺(通常二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、苯基-α-萘胺(PANA)、受阻酚、钼化合物(例如二硫代氨基甲酸钼)或其混合物。

[0061] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和/或叔丁基作为位阻基团。苯酚基团可进一步被烃基(通常线性或支化烷基)和/或连接在第二芳族基团上的桥联基团取代。合适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4-十二烷基-2,6-二-叔丁基苯酚。在一个实施方案中，受阻酚抗氧化剂可以为酯，并可包括例如来自Ciba的Irganox™L-135。合适的含酯受阻酚抗氧化剂化学的更详细描述在美国专利6,559,105中找到。

[0062] 合适的摩擦改进剂的实例包括胺的长链脂肪酸衍生物、脂肪酯或环氧化物；脂肪咪唑啉，例如羧酸与聚亚烷基多胺的缩合产物；烷基磷酸的胺盐；脂肪烷基酒石酸酯；脂肪烷基酒石酰亚胺；或脂肪烷基酒石酰胺。

[0063] 摩擦改进剂还可包括材料，例如硫化脂肪化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、向日葵油，或多元醇和脂族羧酸的单酯。

[0064] 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；酒石酸的脂肪烷基酯、酰胺或酰亚胺；马来酸的脂肪烷基酯、酰胺或酰亚胺；柠檬酸的脂肪烷基酯或酰胺；羟基乙酸或聚(羟基乙酸)的脂肪烷基酯或酰胺；糠酸的脂肪烷基酯；四氢呋喃-2-羧酸的脂肪烷基酯；及其组合。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％存在。在一个实施方案中，润滑组合物可不含长链脂肪酯(通常单油酸甘油酯)。

[0065] 如本文所用，关于摩擦改进剂的术语“脂肪烷基”或“脂肪”意指具有10-22个碳原子的碳链，通常直碳链。作为选择，脂肪烷基可以为具有在1个或2个位置上的支链的单支化烷基。

[0066] 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、脂肪酯或脂肪环氧化物；脂肪烷基柠檬酸酯、脂肪烷基酒石酸酯；脂肪烷基酒石酰亚胺；和脂肪烷基酒石酰胺。

[0067] 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，在另一实施方案中，长链脂肪酸酯可以为甘油三酯。

[0068] 其它性能添加剂如腐蚀抑制剂包括WO2006/047486的第5-8段所述那些、辛基辛酰胺、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。在一个实施方案中，腐蚀抑制剂包括**Synalox®**(The Dow Chemical Company的注册商标)腐蚀抑制剂。**Synalox®**腐蚀抑制剂可以为氧化丙烯的均聚物或共聚物。**Synalox®**腐蚀抑制剂更详细地描述于The Dow Chemical Company出版的Form No.118-01453-0702AMS产品小册子中。该产品小册子的标题为“SYNALOX Lubricants,High-Performance Polyglycols for Demanding Applications.”。

[0069] 金属减活剂包括苯并三唑的衍生物(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-烷基二硫代噻唑。

[0070] 抑泡剂包括聚硅氧烷或者丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯以及任选乙酸乙酯的共聚物。

[0071] 反乳化剂包括三烷基磷酸酯、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。

[0072] 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。

[0073] 反乳化剂包括三烷基磷酸酯、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。

[0074] 可用于本发明组合物中的倾点下降剂包括聚(α-烯烃)、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。

[0075] 工业应用

[0076] 润滑组合物可用于内燃机中。发动机组件可具有钢或铝表面(通常钢表面)。

[0077] 铝表面可衍生自铝合金，所述铝合金可以为共晶或过共晶铝合金(例如衍生自硅酸铝、铝氧化物或其它陶瓷材料的那些)。铝表面可存在于具有铝合金或铝复合物的气缸筒、气缸柱或活塞环上。

[0078] 内燃机可具有或不具有废气循环系统。内燃机可安装有排放控制系统或涡轮增压器。排放控制系统的实例包括柴油颗粒过滤器(DPF)，或使用选择性催化还原(SCR)的系统。

[0079] 在一个实施方案中，内燃机可以为柴油燃烧发动机(通常重型柴油机)、汽油燃烧发动机、天然气燃烧发动机或混合汽油/醇燃烧发动机。在一个实施方案中，内燃机可以为柴油燃烧发动机，在另一实施方案中为汽油燃烧发动机。在一个实施方案中，内燃机可以为重型柴油机。

[0080] 内燃机可以为2冲程或4冲程发动机。合适的内燃机包括船用柴油机、航空用活塞式发动机、低载荷柴油机以及汽车和货车发动机。

[0081] 用于内燃机的润滑剂组合物可适于任何发动机润滑剂而不管硫、磷或硫酸盐灰

(ASTM D-874)含量。润滑组合物可表征为具有以下至少一项:(i)0.2重量%至0.4重量%或更少的硫含量,(ii)0.08重量%至0.15重量%的磷含量,和(iii)0.5重量%至1.5重量%或更少的硫酸盐灰含量。润滑组合物可表征为具有(i)0.5重量%或更少的硫含量,(ii)0.1重量%或更少的磷含量,和(iii)0.5重量%至1.5重量%或更少的硫酸盐灰含量。

[0082] 在一个实施方案中,润滑组合物可表征为具有0.5重量%至1.2重量%的硫酸盐灰含量。

[0083] 以下实施例提供对本发明的阐述。这些实施例为非详尽的且不意欲限制本发明的范围。

[0084] 向装配有顶入式机械搅拌器、迪安斯达克分水器、弗里德里克冷凝器、热电偶以及越过迪安斯达克分水器和冷凝器的蒸气空间氮气清洗的500-mL三颈圆底烧瓶中装入硼酸和相应的醇。将蒸气空间氮气清洗设置为0.5scfh。经约7小时时间将淤浆缓慢地加热至180℃。在迪安斯达克分水器中收集水。固体硼酸在反应过程期间溶解,得到清澈液体。将产物通过具有FAX 5的滤纸过滤以除去少量痕量浊雾。产物为清澈的无色液体。

[0085] ADD1:1当量硼酸和3当量正丁醇的反应产物。

[0086] ADD2:1当量硼酸和3当量正辛醇的反应产物。

[0087] ADD3:1当量硼酸和3当量正癸醇的反应产物。

[0088] ADD4:1当量硼酸和3当量正十二醇的反应产物。

[0089] ADD5:1当量硼酸和3当量2-乙基己醇的反应产物。

[0090] ADD6:1当量硼酸和3当量2-丙基庚醇的反应产物。

[0091] ADD7:1当量硼酸和2当量2-丙基庚醇的反应产物。

[0092] ADD8:1当量硼酸和3当量2-丁基辛醇的反应产物。

[0093] ADD9:1当量硼酸和3当量的C_{12-13}支化醇的混合物(可以以名称**Safol®** 23醇由Sasol得到)的反应产物。

[0094] ADD10:1当量硼酸和3当量支化醇(可以以名称**Marlipal®** 013醇由Sasol得到)的反应产物。

[0095] 相容性试验:将上述硼酸酯以5%加入基油中以制备一系列稀释试样(参见下表)。将测量量的稀释试样(在矿物油中20g)装入皮氏皿中。观察试样在油上面的不溶性材料的形成。记录不溶性材料形成的时间。较长的时间表明材料在基油中的较好稳定性。

[0096] 表1—稳定性试验结果

[0097]

硼酸酯	固体形成的时间(分钟)
ADD1	10
ADD2	25
ADD3	53
ADD4*	固体滴出
ADD5	45
ADD6	55
ADD8	130
ADD9	85

ADD10	85

[0098] *半固体,有限的油溶性

[0099] 结果表明具有较长烷基的硼酸酯提供比具有较短烷基的那些更好的相容性,无论试样是线性还是支化的。来自C_{12}及以上的长链线性醇的硼酸酯为半固体的,其具有相容性问题。具有支化烷基的硼酸酯具有与含有相同碳数的线性醇的硼酸酯相比改进的相容性/稳定性。

[0100] 润滑剂实施例1(EX1)至9(EX9)

[0101] 在具有润滑粘度的II组基油中制备包含上述添加剂以及常规添加剂,包括聚合物粘度改进剂、无灰琥珀酰亚胺分散剂、过碱性清净剂、抗氧化剂(苯酚酯、二芳基胺和硫化烯烃的组合)、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)以及其它性能添加剂的一系列15W-40发动机润滑剂。所有润滑剂由表2中的如下常用配制剂制备。

[0102] 表2—润滑油组合物基本配制剂1

[0103]

	基线
II组基油	至100%的余量
钙过碱性清净剂[2]	1.73
二烷基二硫代磷酸锌	1.09
抗氧化剂	1.23
活性分散剂[3]	4.76
粘度改进剂	0.56
其它添加剂[4]	1.16
%磷	0.11

[0104] 1.所有浓度基于无油(即基于活性物质)

[0105] 2.烷基磺酸盐和硫偶联烷基苯酚的组合

[0106] 3.2200Mn PIB琥珀酰亚胺分散剂(TBN～55)

[0107] 4.其它添加剂包括摩擦改进剂、抑泡剂、表面活性剂和煤烟DVM调节剂将本发明添加剂如表3中所汇总的加入以上基油中。

[0108] 表3—润滑油组合物配制剂

[0109]

	ADD2	ADD3	ADD5	ADD6	ADD8	ADD9	B ppm
EX1							0
EX2	0.37						100
EX3		0.45					100
EX4			0.37				100
EX5				0.44			100
EX6					0.52		100
EX7						0.55	100
EX8			0.74				200
Ex9				0.88			200

[0110] 在铜和铅台架腐蚀试验中根据扩展ASTM D6594高温腐蚀台架试验(HTCBT)协议(试验程336小时而不是168小时)评估上述配制剂。测量试验结束时油中铅(Pb)和铜(Cu)的

量并与试验开始时的量对比。油中降低的铅和铜含量表明降低的铅和铜腐蚀。总之，关于各润滑剂得到的结果如下：

[0111] 表3—腐蚀台架试验

[0112]

实施例	Pb(ppm) 336 小时	Cu(ppm) 336 小时
EX1	101	153
EX2	42	144
EX3	54	115
EX4	54	114
EX5	45	84
EX6	49	122
EX7	51	96
EX8	63	116
EX9	52	18

[0113] 所示数据表明包含本发明硼酸酯的本发明润滑组合物(例如内燃机润滑剂)提供优越的抗腐蚀性能(Cu/Pb)以及改进的与润滑基油的相容性。令人惊讶的是，具有支化醇的硼酸酯证明比其具有相同链长的线性类似物更强的性能。

[0114] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用，使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。由此形成的产品，包括经以其意欲用途使用本发明润滑剂组合物而形成的产品可能不容易描述。然而，所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内；本发明包括通过将上述组分混合而制备的润滑剂组合物。

[0115] 将以上提及的各文件通过引用结合到本文中。除实施例中，或另外明确说明外，在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“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可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。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剂。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以与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0116] 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，它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括：烃取代基，包括脂族、脂环族和芳族取代基；取代的烃取代基，即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团的取代基；和杂取代基，即类似地具有主要烃性质且在环或链中含有不同于碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细描述描述于国际公开WO2008147704的第[0118]-[0119]段中，或者公开的申请US 2010-0197536的第[0137]-[0141]段中的定义。

[0117] 如本文所用，术语“亚烃基”以与烃基类似的方式使用，不同的是烃基具有直接连接在分子其余部分上的碳原子，例如烷基。相反，亚烃基连接在分子内的两个原子上，例如亚烷基(例如$-CH_2CH_2CH_2-$)。

[0118] 尽管已关于优选实施方案解释了本发明，应当理解经阅读本说明书，其各个改进会为本领域技术人员所了解。因此，应当理解此处公开的发明意欲涵盖落入所附权利要求

范围的这类改进。