



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1782048 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200510126102. 9

EP 1203804 A, 2002. 05. 08, 权利要求 1, 第

(22) 申请日 2005. 11. 30

0001, 0042-0059 段.

(30) 优先权数据

审查员 宋岩

04257416. 0 2004. 11. 30 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 S · 阿罗史密斯 M · D · 欧文

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 隗永良

(51) Int. Cl.

C10M 137/10 (2006. 01)

C10N 30/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1310549 A, 2003. 05. 14, 权利要求 1,
3, 5, 8, 第 0022、0025、0034、0036、0048-79、
0105-0109 段.

US 2004/0102335 A1, 2004. 05. 27, 第 0128
段, 第 12 页第 0187 段-0190 段.

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

一种硫酸盐灰分含量不超过 1.0 质量%的润滑油组合物, 其含有主要量的润滑粘性的油、次要量的水杨酸钙清洁剂、一定量的为润滑油组合物提供至少 200ppm 镁的镁基清洁剂、一定量的为润滑油组合物提供至少 20ppm 钼的含硫的钼化合物、以及至少一种为润滑油组合物提供至少 0.09 质量%氮的含氮分散剂, 该组合物提供在内燃机中提供了改进的顶环磨损保护。

1. 一种润滑油组合物,其最大硫酸盐灰分含量为 1.0 质量%,并含有 300ppm 至低于 800ppm 的磷,所述润滑油组合物含有:

- (a) 主要量的润滑粘性的油;
- (b) 次要量的水杨酸钙清洁剂;
- (c) 一定量的为润滑油组合物提供 200 至 1250ppm 镁的高碱性镁清洁剂;
- (d) 一定量的为润滑油组合物提供 20 至 500ppm 钼的油溶性含硫的钼化合物;和
- (e) 至少一种含氮分散剂,其中所述至少一种含氮分散剂是一种或多种其存在量为润滑油组合物提供了总共 0.09 至 0.19 质量%的氮的含氮分散剂;和
- (f) 二烷基二硫代磷酸锌。

2. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述水杨酸钙清洁剂是至少一种 TBN 为至少 100 的高碱性水杨酸钙清洁剂和至少一种 TBN 低于 100 的中性水杨酸钙清洁剂的组合。

3. 按照权利要求 1 或权利要求 2 的润滑油组合物,其中所述次要量的水杨酸钙清洁剂为所述润滑油组合物提供了以硫酸盐灰分含量测量至少 0.10 质量%的钙。

4. 按照权利要求 3 的润滑油组合物,其中所述次要量的水杨酸钙清洁剂为所述润滑油组合物提供了以硫酸盐灰分含量测量至少 0.15 质量%的钙。

5. 按照权利要求 4 的润滑油组合物,其中所述次要量的水杨酸钙清洁剂为所述润滑油组合物提供了以硫酸盐灰分含量测量至少 0.16 质量%的钙。

6. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述次要量的水杨酸钙清洁剂为所述润滑油组合物提供了以硫酸盐灰分含量测量低于 0.20 质量%的钙。

7. 按照权利要求 6 的润滑油组合物,其中所述次要量的水杨酸钙清洁剂为所述润滑油组合物提供了以硫酸盐灰分含量测量低于 0.18 质量%的钙。

8. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述量的高碱性镁清洁剂为所述润滑油组合物提供了 500 至 750ppm 的镁。

9. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述含硫的钼化合物选自油溶性二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫代次膦酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼和它们的混合物。

10. 按照权利要求 9 的润滑油组合物,其中所述含硫的钼化合物选自二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼和它们的混合物。

11. 按照权利要求 10 的润滑油组合物,其中所述含硫的钼化合物选自二聚和三聚的二硫代氨基甲酸钼及其混合物。

12. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述含硫的钼化合物向润滑油组合物中引入了 40 至 200ppm 的钼。

13. 按照权利要求 12 的润滑油组合物,其中所述含硫的钼化合物向润滑油组合物中引入了 50 至 100ppm 的钼。

14. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述至少一种含氮分散剂是一种或多种其存在量为润滑油组合物提供了总共 0.09 至 0.18 质量%的氮的含氮分散剂。

15. 按照权利要求 14 的润滑油组合物,其中所述至少一种含氮分散剂是一种或多种其存在量为润滑油组合物提供了总共 0.10 至 0.17 质量%的氮的含氮分散剂。

16. 按照权利要求 1 的润滑油组合物,其具有不高于 0.3 质量%的硫含量。

17. 一种操作装有废气再循环系统的压缩点火式发动机的方法,该方法包括用按照前述权利要求任一项的润滑油组合物润滑所述发动机。

18. 按照权利要求 17 的方法,其中所述发动机是装有废气再循环系统的重载柴油机。

19. 按照权利要求 1 至 16 任一项的润滑油组合物的用途,用于压缩点火式发动机中使顶环重量损失通过 Mack T10 试验。

润滑油组合物

[0001] 本发明涉及润滑油组合物。更具体地,本发明涉及在装有废气再循环 (EGR) 系统的柴油机中提供改善的润滑性能的润滑油组合物,该柴油机具有降低的硫酸盐灰分、磷和硫含量 (低“SAPS”)。

[0002] 发明背景

[0003] 环境问题使人们始终在努力降低压缩点火式 (柴油) 内燃机的 NO_x 排放。用于降低柴油机 NO_x 排放的最新技术被称作废气再循环或 EGR。EGR 通过将向送入发动机燃烧室中的空气 - 燃料进料中引入非可燃成分 (废气) 来降低 NO_x 排放。这降低了火焰的最高温度和 NO_x 的生成。除了 EGR 的简单稀释效应外,在废气回到发动机前将其冷却,由此更大程度地减少 NO_x 的排放。较冷的进气使汽缸的充填更好,由此可产生更大的动力。此外,由于 EGR 成分具有比进入的空气和燃料混合物更高的比热值, EGR 气体进一步冷却了燃烧混合物,使得在固定的 NO_x 生成水平上产生更大的动力,并更好地节约燃料。

[0004] 柴油含有硫。甚至“低硫”柴油也含有 300 到 400ppm 的硫。当燃料在发动机中燃烧时,硫转化成 SO_x 。此外,烃类燃料燃烧的一种主要副产物是水蒸气。因此,废气流中含有一定量的 NO_x 、 SO_x 和水蒸气。过去,因为废气仍然极热,且这些组分以分离的气态排出,所以这些物质的存在不成为问题。但是,当发动机装有 EGR 系统且废气与较冷的进气混合并再次循环通过发动机时,水蒸气会冷凝并与 NO_x 和 SO_x 成分反应,从而在 EGR 流中生成硝酸和硫酸的酸雾。当 EGR 气流在返回发动机前被冷却时,这种现象进一步恶化。

[0005] 在冷凝 EGR 发动机发展的同时,既由于环境问题,又为了保证与现代发动机联用的污染控制装置 (例如,三元催化转化器和颗粒捕集器) 的兼容性,人们始终在努力降低曲轴箱润滑油中硫酸盐灰分、磷和硫的含量。在欧洲,符合 ACEA E6 低 SAPS 规格的润滑油必须通过“Mack T10”发动机测试,其测量在冷却废气再循环程度高并由此存在更多无机酸的发动机中的性能。

[0006] 水杨酸盐清洁剂已知可以提供比苯酚盐和磺酸盐基清洁剂更高的去污力。由于去污力更高,使用水杨酸盐清洁剂可以降低处理速率 (treat rate),并相应降低由清洁剂引起的润滑油金属含量。因此,水杨酸盐清洁剂在低 SAPS 润滑油组合物的配制中受到青睐。低碱值 (中性) 水杨酸盐清洁剂和高碱值 (高碱性) 水杨酸盐清洁剂的结合使用被认为可以使配方设计人员在最低灰分含量下精确平衡去污力和酸中和能力。在润滑油接受的多种工业标准测试中,镁基清洁剂会导致某些性能缺陷,尤其是提高的镗孔抛磨 (bore polishing),因此,水杨酸钙清洁剂的应用最为广泛。

[0007] 在为 ACEA E6 类配制低 SAPS 润滑油时,由水杨酸钙清洁剂产生的灰分和由配方物中含灰分的抗磨剂产生的灰分的量必须保持低于规格的 1.0 质量%灰分含量限制。满足对灰分含量的严格限制及提供足够的去污性能的需要使配方设计人员降低了高碱性清洁剂的含量。但是,降低高碱性清洁剂含量会降低润滑油组合物的酸中和能力。在 Mack T10 测试中发现,高碱性清洁剂含量降低的润滑油产生了不能接受的顶环 (top-ring) 重量损失,和在较低程度上,产生了汽缸套磨损。尽管不希望受缚于任何特定理论,但可认为这些性能问题是由发动机活塞顶槽区域中的酸腐蚀引起的。

[0008] 因此,确定在柴油机、尤其是装有 EGR 系统的柴油机中更好地发挥作用的低 SAPS 润滑油组合物是有益的。令人惊讶的是,已经发现,通过选择某些清洁剂组合并加入相对少量的含钼和硫的化合物,可以提供低 SAPS 润滑油组合物,其在柴油机(包括装有 EGR 系统的柴油机)中表现出极好的性能。

[0009] 发明概要

[0010] 按照本发明的第一方面,提供了一种硫酸盐灰分含量不超过 1.0 质量%的润滑油组合物,其包括主要量的润滑粘性的油、次要量的水杨酸钙清洁剂、一定量的为润滑油组合物提供至少 200ppm 镁的镁基清洁剂、一定量的为润滑油组合物提供至少 20ppm 钼的含硫的钼化合物、以及至少一种含氮分散剂,该含氮分散剂为润滑油组合物提供占润滑油组合物至少 0.09 质量%的氮。

[0011] 按照本发明的第二方面,提供了一种如第一方面所述的润滑油组合物,其中水杨酸钙清洁剂是一种或多种高碱性水杨酸钙清洁剂,或者一种或多种高碱性水杨酸钙清洁剂与一种或多种中性水杨酸钙清洁剂的混合物。

[0012] 按照本发明的第三方面,提供了一种如第一或第二方面所述的润滑油组合物,其中该润滑油组合物是一种重载柴油机润滑油组合物。

[0013] 按照本发明的第四方面,提供了一种如第一、第二或第三方面所述的润滑油组合物,其中该润滑油组合物的硫含量不超过 0.4 质量%、优选不超过 0.3 质量%。

[0014] 参考下述详细说明,了解本发明的其它和进一步的目的、优点和特征。

[0015] 发明详述

[0016] 可以在本发明的实践中使用的润滑粘性的油,其粘度在轻馏分矿物油到例如汽油机油、矿物润滑油和重载柴油机油之类的重润滑油之间。通常,在 100℃ 下测试,油的粘度在大约 2 毫米²/秒(厘沩)至大约 40 毫米²/秒之间,尤其在大约 3 毫米²/秒至大约 20 毫米²/秒之间,最优选在大约 4 毫米²/秒至大约 10 毫米²/秒之间。

[0017] 天然油包括动物油和植物油(例如,蓖麻油、猪油);煤油和加氢催化精制的、溶剂处理过的或酸处理过的石蜡族、环烷基和混合的石蜡-环烷基类矿物油。由煤或页岩制得的润滑粘性的油也可用作可用的基油。

[0018] 合成润滑油包括烃油和卤素取代的烃油,例如聚合和共聚的烯烃(例如,聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、聚氯丁烯、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);多苯(例如,联苯、三联苯、烷基化的多酚);以及烷基化的二苯醚及烷基化苯硫醚和它们的衍生物、类似物 and 同系物。

[0019] 环氧烷聚合物和共聚物以及其末端羟基已通过酯化作用、醚化作用等改性的衍生物构成了另一类已知的合成润滑油。例如,由环氧乙烷或环氧丙烷的聚合作用制备的聚氧化烯聚合物,以及聚环氧烷聚合物的烷基和芳基醚(例如,分子量为 1000 的甲基-聚异丙二醇醚,或分子量为 1000 至 1500 的聚乙二醇的二苯醚);及其单羧酸和多羧酸酯,例如,乙酸酯、混合 C₃-C₈ 脂肪酸酯和四甘醇的 C₁₃ 含氧酸二酯。

[0020] 另一类适宜的合成润滑油包括二羧酸(例如,邻苯二甲酸、丁二酸、烷基丁二酸和烯基丁二酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸)与多种醇(例如,丁醇、己醇、月桂醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单

醚、丙二醇)的酯。此类酯的具体例子包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己酯)、富马酸二正己酯、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、癸二酸二甘酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯、以及由一摩尔癸二酸与二摩尔四甘醇和二摩尔 2-乙基己酸反应生成的复合酯。

[0021] 可用作合成油类的酯还包括那些由 C_5 至 C_{12} 单羧酸和多元醇和多元醇酯(例如,新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、一缩二季戊四醇和季戊四醇)制得的酯类。

[0022] 诸如聚烷基硅酮油、聚芳基硅酮油、聚烷氧基硅酮油或聚芳氧基硅酮油和硅酸酯油之类的硅基油类构成了另一类可用的合成润滑油;此类油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四(2-乙基己酯)、硅酸四(4-甲基-2-乙基己酯)、硅酸四(对叔丁基苯酯)、六(4-甲基-2-乙基己基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其它合成润滑油包括含磷的酸类的液态酯(例如,磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基膦酸的二乙酯)和聚合的四氢呋喃。

[0023] 润滑粘性的油可以含有组 I、组 II、组 III、组 IV 或组 V 的基本油料(base stocks)或前述基本油料的基油掺合物。优选地,润滑粘性的油为组 II、组 III、组 IV 或组 V 基本油料、或其混合物、或组 I 基本油料和一种或多种组 II、组 III、组 IV 或组 V 基本油料的混合物。该基本油料,或基本油料掺合物,优选具有至少 65%、更优选至少 75%、例如至少 85% 的饱和物含量。该基本油料或基本油料掺合物优选为组 III 或更高的基本油料或其混合物、或组 II 基本油料与组 III 或更高基本油料或其混合物的混合物。最优选地,该基本油料或基本油料掺合物具有高于 90% 的饱和物含量。此油或油混合物优选具有低于 1 质量%、优选低于 0.6 质量%、最优选低于 0.4 质量%、例如低于 0.3 质量% 的硫含量。

[0024] 优选地,当通过 Noack 试验(ASTM D5880)测量时,此油或油掺合物的挥发性低于或等于 30 质量%,优选低于或等于 25 质量%,更优选低于或等于 20 质量%,最优选低于或等于 16 质量%。优选地,此油或油掺合物的粘度指数(VI)为至少 85、优选至少 100、最优选大约 105 至 140。

[0025] 本发明中基本油料和基油的定义与美国石油协会(API)出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”, Industry Services Department, 第十四版, 1996 年 12 月, 附录 1, 1998 年 12 月 中的定义相同。所述出版物将基本油料分类如下:

[0026] a) 采用表 1 中详述的测试方法, 组 I 基本油料含有低于 90% 的饱和物和 / 或大于 0.03% 的硫, 并具有大于或等于 80 且小于 120 的粘度指数。

[0027] b) 采用表 1 中详述的测试方法, 组 II 基本油料含有大于或等于 90% 的饱和物和小于或等于 0.03% 的硫, 并具有大于或等于 80 且小于 120 的粘度指数。

[0028] c) 采用表 1 中详述的测试方法, 组 III 基本油料含有大于或等于 90% 的饱和物和小于或等于 0.03% 的硫, 并其具有大于或等于 120 的粘度指数。

[0029] d) 组 IV 基本油料为聚 α 烯烃(PAO)。

[0030] e) 组 V 基本油料包括组 I、II、III 或 IV 中没有包括的所有其它基本油料。

[0031] 表 1- 基本油料的分析方法

[0032]

性质	测试方法
饱和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270

硫	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

[0033] 含金属或成灰清洁剂既可以起到减少或去除沉积物的清洁剂的作用,又可以起到酸中和剂或防锈剂的作用,由此减少磨损和腐蚀并延长发动机寿命。清洁剂通常包括极性头与长疏水尾。极性头包括酸性有机化合物的金属盐。该盐类可以含有基本上为化学计算量的金属,在这种情况下,它们通常被描述成正盐或中性盐类,并通常具有 0 至 80 的总碱值或 TBN(可以按照 ASTM D2896 测得)。可以通过过量的金属化合物(例如,氧化物或氢氧化物)与酸性气体(例如,二氧化碳)反应来引入大量金属碱。所得高碱性清洁剂包括中和的清洁剂作为金属碱(例如,碳酸盐)胶束的外层。此类高碱性清洁剂可以具有 150 或更高的 TBN,通常具有在 250 至 450 或更高的 TBN。

[0034] 可以使用的清洁剂包括油溶性的中性或高碱性磺酸盐、苯酚盐、硫化苯酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐,以及其它油溶性的金属羧酸盐,尤其是碱金属或碱土金属,例如钡、钠、钾、锂、钙和镁。最常使用的金属是钙和镁(其均可存在于润滑油中使用的清洁剂中),以及钙和/或镁与钠的混合物。特别方便的金属清洁剂是 TBN 为 20 至 450 的中性和高碱性磺酸钙、TBN 为 50 至 450 的中性和高碱性苯酚钙盐和硫化苯酚钙盐、以及 TBN 为 20 至 450 的中性和高碱性水杨酸镁或钙。可以使用清洁剂(无论是高碱性清洁剂或中性清洁剂或两者)的混合物。

[0035] 可以由磺酸制备磺酸盐,磺酸通常通过将烷基取代的芳烃(例如那些由石油精馏或通过芳烃的烷基化制得的)磺化而制得。例子包括那些将苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤衍生物(例如氯苯、氯甲苯和氯萘)烷基化而制得的芳烃。可以在存在催化剂与含有大约 3 至超过 70 个碳原子的烷化剂的情况下进行烷基化。磺酸烷基酯通常每个烷基取代的芳香残基含有大约 9 至大约 80 或更多的碳原子,优选大约 16 至大约 60 个碳原子。

[0036] 可以用金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和醚中和油溶性磺酸盐或烷基磺酸。根据最终产品所需的 TBN 来选择金属化合物的量,但通常为化学计算所需量的大约 100 至 220 质量%(优选至少 125 质量%)。

[0037] 通过与适当的金属化合物(例如,氧化物或氢氧化物)反应来制备苯酚和硫化苯酚的金属盐类,并可通过本领域公知的方法制得中性和高碱性产品。硫化苯酚可通过使苯酚与硫或含硫化合物(例如硫化氢、一卤化硫或二卤化硫)反应而制备,生成通常为化合物(其中,2 个或多个苯酚通过含硫桥键桥联)的混合物的产品。

[0038] 可以通过使芳香族羧酸与合适的金属化合物(例如,氧化物或氢氧化物)反应来制备羧酸盐清洁剂,例如水杨酸盐,并可通过本领域公知的方法制得中性和高碱性产品。芳香族羧酸的芳香族残基可以含有杂原子,例如氮和氧。该残基优选仅含有碳原子;更优选该残基含有六个或更多碳原子;例如苯是优选的残基。芳香族羧酸可以含有一个或多个芳香族残基,例如一个或多个稠合和或经亚烷基桥连接的苯环。羧酸残基可以直接或间接地与芳香族残基连接。优选羧基团直接连接到芳香族残基的碳原子上,例如苯环上的碳原子。更优选地,该芳香族残基还含有第二官能团,例如羟基或磺酸根基团,其可以直接或间接地连接到芳香族残基的碳原子上。

[0039] 芳香族羧酸的优选例子是水杨酸及其硫化衍生物,例如烷基取代的水杨酸及其衍

生物。将例如羟基取代的水杨酸硫化的方法是本领域技术人员已知的。通常可以通过科尔柏-施密特法将酚盐羧化,由此制备水杨酸,在此情况下,一般获得通常在稀释剂中的与未羧化酚的混合物。

[0040] 油溶性水杨酸中优选的取代基是烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中,烷基有利地含有 5 至 100、优选 9 至 30、尤其是 14 至 20 个碳原子。在超过一个烷基的情况下,所有烷基中碳原子的平均数优选至少为 9,以确保足够的油溶性。

[0041] 通常可用于配制润滑油组合物的清洁剂还包括由混合的表面活性剂体系(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)形成的“杂化”清洁剂,如例如待审美国专利申请 09/180,435 和 09/180,436 号和美国专利 6,153,565 和 6,281,179 号中所述。

[0042] 本发明的润滑油组合物含有水杨酸钙清洁剂,其包括至少一种高碱性水杨酸钙清洁剂或至少一种水杨酸钙清洁剂与至少一种中性(TBN 低于 100)水杨酸钙清洁剂的混合物。优选地,按硫酸盐灰分含量测量,水杨酸钙清洁剂的用量能够为润滑油组合物提供至少大约 0.10、优选至少 1.15 和更优选至少 0.16 质量%的钙。优选地,按硫酸盐灰分(SASH)含量测量,水杨酸钙清洁剂的用量能够为润滑油组合物提供低于大约 0.20、更优选低于 0.18 质量%的钙。优选地,水杨酸钙清洁剂提供润滑油组合物总 TBN 的大约 5 至大约 90%,例如总 TBN 的大约 5 至大约 70%,特别是总 TBN 的大约 25 至大约 55%,例如总 TBN 的大约 30 至 50%,更优选大约 35 至大约 45%。

[0043] 本发明的润滑油组合物进一步含有至少一种镁基清洁剂,其可以是水杨酸清洁剂、磺酸盐清洁剂、酚盐清洁剂、混合表面活性剂清洁剂、或它们的组合。优选地,按硫酸盐灰分(SASH)含量测量,镁清洁剂的存在量能够为润滑油组合物提供高于 0.02 质量%(200ppm)、例如高于 0.04 质量%(400ppm)的镁。优选地,按硫酸盐灰分(SASH)含量测量,镁清洁剂的存在量能够为润滑油组合物提供不超过 0.125 质量%(1250ppm)的镁,例如大约 500 至大约 750ppm 的镁。这种(些)镁清洁剂优选具有平均为至少 300 的 TBN、例如大约 300 至 500、更优选至少 400、例如大约 400 至 500 的 TBN。优选地,镁清洁剂提供润滑油组合物总 TBN 的大约 5 至大约 40%,例如总 TBN 的大约 15 至大约 35%,更优选总 TBN 的大约 20 至大约 30%。

[0044] 优选地,全部清洁剂的用量使润滑油组合物具有大约 0.35 至大约 1.0 质量%、例如大约 0.6 至大约 0.9 质量%、更优选大约 0.6 至大约 0.8 质量%的硫酸盐灰分(SASH)。优选地,该润滑油组合物具有大约 10 至大约 15、例如大约 11.5 至大约 13.5、更优选大约 12 至大约 13 的 TBN。可以通过清洁剂之外的添加剂提供润滑油组合物的 TBN。在某些情况下,分散剂、抗氧化剂和抗磨剂可以提供润滑油 TBN 总量中的 40%或更多。

[0045] 传统上,为此范畴开发的润滑油组合物中,清洁剂构成了为在重载柴油发动机中使用而配制的润滑油组合物的大约 0.5 至大约 10 质量%,优选大约 2.5 至大约 7.5 质量%,最优选大约 4 至大约 6.5 质量%。

[0046] 本发明的润滑油组合物进一步含有含硫的钼化合物。某些含硫的有机钼化合物已知可以在润滑油组合物中起到摩擦改性剂的作用,并进一步为润滑油组合物提供抗氧化和抗磨性能。此类含硫有机钼化合物特别适合作为本发明的含硫的钼化合物。作为此类油溶性有机钼化合物的例子,可以提及二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐、黄

原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等,以及它们的混合物。特别优选的是钼的二硫代氨基甲酸盐、二烷基二硫代磷酸盐、烷基黄原酸盐和烷基硫代黄原酸盐。

[0047] 可以在本发明的组合物中使用的钼化合物是下式的有机钼化合物:

[0048] $\text{Mo}(\text{ROCS}_2)_4$ 和

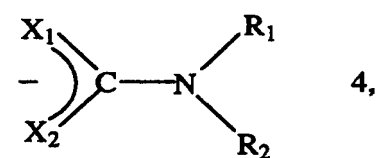
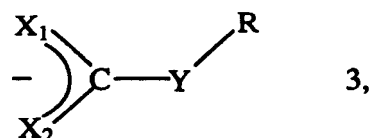
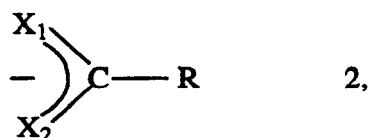
[0049] $\text{Mo}(\text{RSCS}_2)_4$

[0050] 其中 R 是选自通常有 1 至 30 个碳原子、优选 2 至 12 个碳原子、最优选 2 至 12 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基的有机基团。尤其优选的是钼的二烷基二硫代氨基甲酸盐。

[0051] 另一组可以在本发明的组合物中使用的有机钼化合物是三核钼化合物,尤其是式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些钼化合物及其混合物,其中 L 是独立选择的含有有机基团的配体,其中有机基团具有足以令化合物在油中可溶或可分散的碳原子数, n 为 1 至 4, k 在 4 至 7 之间不等, Q 选自如水、胺、醇、膦和醚之类的中性给电子化合物, z 在 0 至 5 之间,并包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中应该有至少 21 个总碳原子,例如至少 25、至少 30、或至少 35 个碳原子。

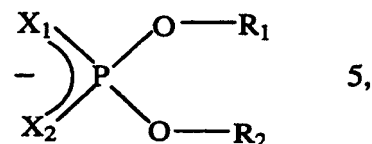
[0052] 配体独立地选自下组:

[0053]



[0054] 和

[0055]



[0056] 及其混合物,其中 X、X₁、X₂ 独立地选自氧和硫,其中 R₁、R₂ 和 R 独立地选自氢和可以相同或不同的有机基团。优选地,该有机基团为烃基,例如烷基(例如,其中连接到配体其余部分上的碳原子是伯碳或仲碳)、芳基、取代的芳基和醚基团。更优选地,各配体具有相

同的烃基。

[0057] 术语“烃基”表示含有直接连接到配体其余部分上的碳原子、并且在本发明范围内其性质主要是烃基的取代基。此类取代基包括下列基团：

[0058] 1. 烃取代基,即,脂族(例如,烷基或烯基)、脂环族(例如,环烷基或环烯基)取代基、芳族、脂族和脂环族取代的芳香族核等等,以及环状取代基,其中环通过配体的其它部分闭合(也就是说,任意两个所示取代基可以一起形成脂环族基团)。

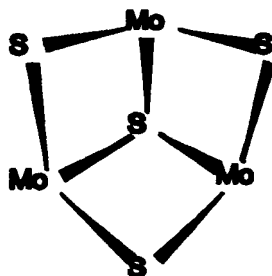
[0059] 2. 取代的烃取代基,即,含有在本发明范围内不会改变取代基的主要为烃基的性质的非烃基团的那些取代基。本领域技术人员知悉适宜的基团(例如,卤素,尤其是氯和氟,氨基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、硫氧基(sulfoxy)等等)。

[0060] 3. 杂取代基,即,尽管在本发明范围内性质主要是烃,但在由碳原子构成的链或环中还含有碳以外的原子的取代基。

[0061] 重要的是,配体的有机基团含有足以令化合物在油中可溶或可分散的碳原子数。例如,每个基团中的碳原子数通常在大约 1 至大约 100 之间,优选在大约 1 至大约 30 之间,更优选在大约 4 至大约 20 之间。优选的配体包括二烷基二硫代磷酸根、烷基黄原酸根和二烷基二硫代氨基甲酸根,且其中二烷基二硫代氨基甲酸根是更优选的。含有两个或多个上述官能的有机配体也可以用作配体并结合到一个或多个核心上。本领域技术人员将认识到,生成本发明的化合物需要选择带有适宜电荷以平衡核心电荷的配体。

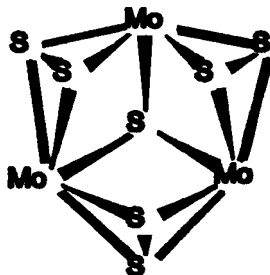
[0062] 式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的化合物具有被阴离子配体围绕的阳离子核心,并可以表示为下列结构：

[0063]



[0064] 和

[0065]



[0066] 并具有 +4 的净电荷。因此,为了溶解(solubilize)这些核心,所有配体中的总电荷必须为 -4。四个单阴离子配体是优选的。不希望受缚于任何理论,但可认为两个或多个三核的核心可以通过一个或多个配体键合或相互连接,且这些配体可以是多齿的。此类结构落在本发明的范围内。这包括对单个核心具有多个连接的多齿配体的情况。可以用氧和

/ 或硒取代核心中的硫。

[0067] 可以通过在适宜的液体 / 溶剂中使诸如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (其中 n 在 0 到 2 之间不等, 包括非化学计量值) 之类的钼源与诸如二硫化四烷基秋兰姆之类适宜的配体源反应, 由此制备油溶性或分散性三核钼化合物。可以在钼源 (例如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$)、配体源 (例如二硫化四烷基秋兰姆、二烷基二硫代氨基甲酸盐、或二烷基二硫代磷酸盐) 以及硫提取剂 (sulfur abstracting agent, 例如氰根离子、亚硫酸根离子或取代膦) 在适宜溶剂中反应的过程中生成其它油溶性或分散性三核钼化合物。或者, $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ (其中 M' 是反离子, A 是例如 Cl 、 Br 或 I 的卤素) 之类的三核钼 - 硫卤化物盐可以与二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐之类的配体源在适宜的液体 / 溶剂中反应, 生成油溶性或分散性三核钼化合物。该适宜液体 / 溶剂可以是例如水性的或有机的。

[0068] 化合物的油溶性或可分散性受到配体有机基团中的碳原子数的影响。在本发明的化合物中, 在所有配体的有机基团中应存在至少 21 个总碳原子。所选配体源优选在其有机基团中具有足以令化合物在润滑油组合物中可溶或可分散的碳原子数。

[0069] 本文中所用术语“油溶性”或“可分散性”并不一定指化合物或添加剂可以以任何比例溶解、分解、混溶或能够悬浮在油中, 而是指这些化合物例如可以在足以令它们在使用该油类的环境中发挥它们应有作用的程度上溶解或稳定分散在油中。此外, 如果需要的话, 额外加入其它添加剂也可以使特定添加剂的加入量更高。

[0070] 含硫的钼化合物优选为有机钼化合物。此外, 该钼化合物优选选自二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC)、二硫代磷酸钼、二硫代次膦酸 (phosphinate) 钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼及其混合物。该钼化合物最优选为二硫代氨基甲酸钼。该钼化合物也可以是三核钼化合物。该含硫的钼化合物最优选是二聚或三聚的二硫代氨基甲酸钼及其混合物。

[0071] 含硫的钼化合物在润滑油组合物中的存在量能够为润滑油组合物提供至少 20ppm 的元素钼。本发明的润滑油组合物优选含有不超过 500ppm 的钼, 更优选不超过 200ppm, 例如大约 40 至大约 200ppm 的钼, 再优选不超过 100ppm, 例如大约 50 至 100ppm 的钼。含硫的钼化合物优选向润滑油组合物中提供大约 0.004 至大约 0.090 质量%, 例如大约 0.006 至大约 0.05 质量%, 更优选大约 0.008 至大约 0.02 质量%的硫。

[0072] 分散剂包含在使用过程中因氧化而产生的不溶于油的悬浮材料, 由此防止油泥在金属部件上絮凝、沉淀或沉积。本发明的润滑油组合物含有至少一种分散剂, 并可以含有多种分散剂。分散剂优选为润滑油组合物提供总量为大约 0.09 至大约 0.19 质量%、例如大约 0.09 至大约 0.18 质量%、最优选为大约 0.10 至大约 0.17 质量%的氮。

[0073] 可以在本发明中使用的分散剂包括含氮的、无灰的 (不含金属的) 分散剂, 其已知在加入到润滑油中时可以有效降低在汽油机或柴油机中使用时生成的沉积物, 并包含具有能够与待分散的颗粒结合的官能团的油溶性聚合长链骨架。通常, 此类分散剂具有常常经桥连基接合到聚合物骨架上的胺、胺 - 醇或酰胺极性残基。无灰分散剂可以选自例如长链烃取代的单或多羧酸或其酸酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉; 长链烃的硫代羧酸盐衍生物; 含有直接连接到其上的聚胺残基的长链脂肪族烃; 以及由长链取代的酚与甲醛和多亚烷基多胺缩合生成的曼尼希缩合产物。

[0074] 通常, 各个可生成单或双羧酸的残基将与亲核基团 (胺或酰胺) 反应, 且聚烯基 (polyalkenyl) 取代的羧基酰化剂中官能团的数量将决定最终分散剂中亲核基团的数量。

[0075] 本发明分散剂的聚烯基残基的数均分子量为大约 700 至大约 3000, 优选在 950 至 3000 之间, 例如大约 950 至 2800 之间, 更优选为大约 950 至 2500, 最优选为大约 950 至大约 2400。在本发明的一个具体实施方式中, 分散剂含有较低分子量的分散剂 (例如, 数均分子量为大约 700 至 1100) 和数均分子量为至少约 1500、优选在 1800 和 3000 之间、例如在 2000 和 2800 之间、更优选为大约 2100 至 2500、最优选为大约 2150 至大约 2400 的高分子量分散剂的混合物。由于分散剂的精确分子量范围取决于许多参数, 包括用于生成分散剂的聚合物类型、官能团的数量、和所用亲核基团的类型, 因此分散剂的分子量通常表示为聚烯基残基的分子量。

[0076] 生成高分子量分散剂的聚烯基残基优选具有窄分子量分布 (MWD), 也称为多分散性, 其由重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比率确定。更具体而言, 生成本发明的分散剂的聚合物具有大约 1.5 至大约 2.0, 优选大约 1.5 至大约 1.9, 最优选大约 1.6 至大约 1.8 的 M_w/M_n 。

[0077] 用于生成本发明的分散剂的适宜烃类或聚合物包括均聚物、共聚物或较低分子量的烃。一类这样的聚合物包括乙烯和 / 或至少一种式 $H_2C = CHR^1$ 的 C_3 至 C_{28} α -烯烃的聚合物, 其中 R^1 为含有 1 至 26 个碳原子的直链或支链烷基, 其中该聚合物具有碳-碳不饱和性, 优选为高度的端基亚乙烯基不饱和性。优选地, 此类聚合物包括乙烯与至少一种上式的 α -烯烃的共聚物, 其中 R^1 为含有 1 至 18 个碳原子的烷基, 更优选为含有 1 至 8 个碳原子、更优选 1 至 2 个碳原子的烷基。因此, 可用的 α -烯烃单体和共聚用单体包括例如, 丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-十九烯和它们的混合物 (例如, 丙烯和 1-丁烯的混合物, 等等)。此类聚合物的例子为丙烯均聚物、1-丁烯均聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物等, 其中该聚合物含有至少一些端基和 / 或内部不饱和。优选的聚合物是乙烯与丙烯和乙烯与 1-丁烯的不饱和共聚物。本发明的共聚物可含有较小量的例如 0.5 至 5 摩尔%的 C_4 至 C_{18} 非共轭二烯共聚用单体。但是, 优选的是, 本发明的聚合物仅含有 α -烯烃均聚物、 α -烯烃共聚用单体的共聚物和乙烯与 α -烯烃共聚用单体的共聚物。本发明中所用的聚合物的乙烯摩尔含量优选为 0 至 80%, 更优选为 0 至 60%。当丙烯和 / 或 1-丁烯用作与乙烯共聚的共聚用单体时, 该共聚物的乙烯含量最优选在 15 至 50% 之间, 但也可以存在更高或更低的乙烯含量。

[0078] 可以通过 α -烯烃单体、或 α -烯烃单体的混合物、或含有乙烯与至少一种 C_3 至 C_{28} α -烯烃单体的混合物在存在催化剂体系的情况下聚合来制备这些聚合物, 所述催化剂体系含有至少一种金属茂 (例如, 环戊二烯基-过渡金属化合物) 与一种铝氧烷 (alumoxane) 化合物。采用这种方法, 可以提供其中 95% 或更多的聚合物链具有端基亚乙烯基型不饱和性的聚合物。表现出端基亚乙烯基不饱和性的聚合物链的百分比可以通过 FTIR 光谱分析法、滴定法或 C^{13} NMR 法测定。该后一类型的共聚物特征在于其结构式为 $POLY-C(R^1) = CH_2$, 其中 R^1 为 C_1 至 C_{26} 烷基, 优选 C_1 至 C_{18} 烷基, 更优选 C_1 至 C_8 烷基, 最优选 C_1 至 C_2 烷基 (例如, 甲基或乙基), 且其中 POLY 代表聚合物链。 R^1 烷基的链长随着所选用于聚合反应的共聚用单体而改变。少量聚合物链可以含有端乙烯基 (ethenyl, 也就是, vinyl) 不饱和, 即 $POLY-CH = CH_2$, 且一部分聚合物可以含有内部单不饱和, 例如, $POLY-CH = CH(R^1)$, 其中 R^1 定义如上。这些末端不饱和的共聚物可以通过已知的金属茂化学法制备, 也

可以如美国专利 5,498,809 ;5,663,130 ;5,705,577 ;5,814,715 ;6,022,929 和 6,030,930 中所述进行制备。

[0079] 另一类可用的聚合物是通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合反应制备的聚合物。此类聚合物中常见的包括通过丁烯含量为大约 35 至大约 75 质量%、异丁烯含量为大约 30 至大约 60 质量%的 C₄ 精炼流在路易斯酸催化剂（例如三氯化铝或三氟化硼）的存在下进行聚合而制得的聚异丁烯。用于制造聚正丁烯的优选单体源是 Raffinate II 之类的石油进料液流。在现有技术,例如在美国专利 4,952,739 中公开了这些原料。由于聚异丁烯可通过丁烯流的阳离子聚合反应（例如,使用 AlCl₃ 或 BF₃ 催化剂）容易地获得,因此其为本发明最优选的骨架。此类聚异丁烯通常含有残留的不饱和度,其量为每条聚合物链大约一个烯烃双键,其位于聚合物链上。优选的具体实施方式使用由纯异丁烯流或 Raffinate I 流制得的聚异丁烯制备带有末端亚乙烯基烯烃的反应性异丁烯聚合物。这些聚合物称为高活性聚异丁烯 (HR-PIB), 优选具有至少为 65%、例如 70%、更优选至少 80%、最优选至少 85% 的末端亚乙烯基含量。例如,在美国专利 4,152,499 中描述了此类聚合物的制备。HR-PIB 是已知的,且 HR-PIB 可以以商品名 Glissopal™ (来自 BASF) 和 Ultravis™ (来自 BP-Amoco) 购得。

[0080] 可用的聚异丁烯聚合物通常基于大约 700 到 3000 的烃链。制造聚异丁烯的方法是已知的。可以通过如下所述的卤化（例如,氯化）、热“烯类 (ene)”反应或通过使用催化剂（例如,过氧化物）的自由基接枝法将聚异丁烯官能化。

[0081] 可以采用上述三种方法的任意一种或其任意顺序的组合,用可生成羧酸的残基（优选为酸或酸酐残基）选择性地在聚合物或烃链上的碳-碳不饱和处、或随机地在聚合物链上将烃或聚合物骨架官能化。

[0082] 在美国专利 3,087,936 ;3,172,892 ;3,215,707 ;3,231,587 ;3,272,746 ;3,275,554 ;3,381,022 ;3,442,808 ;3,565,804 ;3,912,764 ;4,110,349 ;4,234,435 ;5,777,025 ;5,891,953 ;以及 EP 0382450 B1 ;CA-1,335,895 和 GB-A-1,440,219 中公开了使聚合烃与不饱和的羧酸、酸酐或酯反应的方法,以及这些化合物的衍生物的制备方法。该聚合物或烃可以例如如下被可生成羧酸的残基（优选酸或酸酐）官能化:在导致官能化残基或官能化剂（即酸、酸酐、酯残基等等）主要在碳-碳不饱和位置（又称为烯式或烯烃不饱和）加成到聚合物或烃链上的条件下,采用卤素助官能化（例如,氯化）法或热“烯类”反应使聚合物或烃反应。

[0083] 可以如下将不饱和的 α -烯烃聚合物卤化（例如氯化或溴化）到含有占聚合物或烃重量大约 1 至 8 质量%、优选 3 至 7 质量%的氯或溴来实现选择性官能化:使氯或溴在 60 至 250°C、优选 110 至 160°C、例如 120 至 140°C 的温度下通过聚合物大约 0.5 至 10、优选 1 至 7 小时。卤化的聚合物或烃（下文称为骨架）然后与足量的能够将所需数量的官能残基添加到骨架上的单不饱和反应物（例如,单不饱和羧酸反应物）在 100 至 250°C、通常约 180°C 至 235°C 下反应大约 0.5 至 10, 例如 3 至 8 小时,从而使获得的产物中每摩尔卤化骨架含有所需摩尔数的单不饱和羧酸反应物。或者,将该骨架和单不饱和羧酸反应物混合并加热,同时向热材料中加入氯。

[0084] 尽管氯化通常有助于提高烯烃聚合物原料与单不饱和官能化反应物的反应活性,但对于一些打算用于本发明的聚合物或烃类,特别是那些具有高的端键含量和高反应活性

的优选聚合物或烃类,氯化并不是必须的。因此,骨架和单不饱和官能化反应物(例如,羧酸反应物)优选在提高的温度下接触,以便发生初始的热“烯类”反应。烯类反应是已知的。

[0085] 可以通过各种方法使官能化残基沿着聚合物链随机连接,由此将烃或聚合物骨架官能化。例如,可以在存在自由基引发剂的情况下,将在溶液或固体形式的聚合物与如上所述的单不饱和羧酸反应物接枝。当在溶液中进行时,接枝在大约 100 至 260℃、优选 120 至 240℃ 的提高的温下进行。优选地,自由基引发的接枝可以在含有例如占初始总油溶液的 1 至 50 质量%、优选 5 至 30 质量%聚合物的矿物润滑油溶液中实现。

[0086] 可以使用的自由基引发剂是过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物,优选沸点大于大约 100℃ 并在接枝温度范围内热分解以提供自由基的化合物。这些自由基引发剂的代表是偶氮丁腈、2,5-二甲基-3-己烯-2,5-二-叔丁基过氧化物和过氧化二枯烯。使用引发剂时,其用量通常是反应混合物溶液重量的 0.005 重量%至 1 重量%。通常,前述单不饱和羧酸反应材料和自由基引发剂的重量比为 1.0:1 至 30:1,优选 3:1 至 6:1。接枝优选在惰性气氛中(例如在氮气覆盖下)进行。所得接枝聚合物的特征是含有沿着聚合物链随机连接的羧酸(或酯或酸酐)残基;当然,要理解的是,一些聚合物链仍然未被接枝。上述自由基接枝可用于本发明的其它聚合物和烃。

[0087] 用于使骨架官能化的优选单不饱和反应物包括单和二羧酸材料,即酸、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) 羧基是相邻的(viciny,即位于相邻碳原子上),和 (b) 所述相邻碳原子中至少一个,优选两个都是所述单不饱和的一部分;(ii) (i) 的衍生物,例如酸酐或 C_1 至 C_5 醇衍生的 (i) 的单酯或二酯;(iii) 单不饱和 C_3 至 C_{10} 一元羧酸,其中碳-碳双键与羧基共轭,也就是具有结构 $-C=C-CO-$;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。与骨架反应时,单不饱和羧酸反应物的单不饱和性变得饱和。因此,例如,马来酸酐变成骨架取代的琥珀酸酐,丙烯酸变成骨架取代的丙酸。这种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、氯代马来酸、氯代马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸和前述酸的低碳烷基(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。

[0088] 为了提供所需的官能度,单不饱和羧酸反应物(优选为马来酸酐)的用量通常为基于聚合物或烃的摩尔数大约等摩尔量至大约 100 质量%过量,优选 5 至 50 质量%过量。可以通过,例如汽提(如果需要,通常在真空下进行),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。

[0089] 然后用含氮的亲核反应物,例如胺、氨基醇、酰胺或它们的混合物使官能化的油溶性聚合烃骨架衍生,以形成相应的衍生物。胺化合物是优选的。可用于使官能化聚合物衍生的胺化合物包括至少一种胺,并可以包括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、腈、咪唑啉基团和类似基团。特别有用的胺化合物包括一元胺和多胺,例如含有大约 2 至 60 个、例如 2 至 40(例如 3 至 20) 个总碳原子的多亚烷基多胺和聚氧化烯多胺,其每分子含有大约 1 至 20 个、例如 3 至 12 个、优选 3 至 9 个、最优选大约 6 至大约 7 个氮原子。可以有利地使用胺化合物的混合物,例如通过二卤化烯(alkylene dihalide)与氨的反应制得的那些。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、四亚乙基五胺；多亚丙基胺，例如1,2-亚丙基二胺和二-(1,2-亚丙基)三胺。这些称作PAM的聚胺混合物是市售的。特别优选的聚胺混合物是通过从PAM产物中蒸馏轻馏分而生成的混合物。所得称作“重”PAM或HPAM的混合物也是市售的。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。

[0090] 其它可用的胺化合物包括：脂环族二胺，例如1,4-二(氨甲基)环己烷和杂环氮化合物，例如咪唑啉。另一类可用的胺是如美国专利4,857,217；4,956,107；4,963,275；和5,229,022中所述的多酰氨基和相关的酰氨基-胺。同样可用的是美国专利4,102,798；4,113,639；4,116,876；和UK989,409中所述的三(羟甲基)氨基甲烷(TAM)。还可以使用树枝状聚合物、星状胺、和梳结构胺。类似地，可以使用美国专利5,053,152中所述的稠合胺。使用如美国专利4,234,435和5,229,022中，以及在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。

[0091] 优选的分散剂组合物是含有至少一种聚链烯基琥珀酰亚胺的分散剂组合物，其是聚链烯基取代的琥珀酸酐（例如PIBSA）和多胺（PAM）的反应产物，其偶联比率为大约0.65至大约1.25，优选大约0.8至大约1.1，最优选大约0.9至大约1。在本公开的范围内，“偶联比率”可以定义为PIBSA中琥珀酰基的数量与多胺反应物中伯胺基团数量的比率。

[0092] 另一类高分子量无灰分散剂包括曼尼希碱缩合产物。通常，如美国专利3,442,808中所述，这些产物是通过将大约1摩尔长链烷基取代的单羟基或多羟基苯与大约1至2.5摩尔羰基化合物（例如甲醛和低聚甲醛）和大约0.5至2摩尔多亚烷基多胺缩合进行制备的。这类曼尼希碱缩合产物可以包括金属茂催化的聚合反应的聚合物产物作为苯基团上的取代基，或者可以按照与美国专利3,442,808中所述类似的方式与含有这种在琥珀酸酐上被取代的聚合物的化合物反应。在上述出版物中描述了使用金属茂催化剂体系合成的官能化和/或衍生的烯烃聚合物的例子。

[0093] 本发明的分散剂优选是非聚合的（例如，单或二琥珀酰亚胺）。

[0094] 一类优选的分散剂包括低碱度分散剂，具体是分散剂氮总量中超过大约50质量%、优选超过大约60%、更优选超过大约65%、最优选超过大约70%是非碱性的含氮分散剂。可以通过使含氮分散剂与合适的所谓“封端剂”反应来使含氮分散剂中正常为碱性的氮变成非碱性。传统上，已经使含氮分散剂“封端”以降低这些分散剂对含氟弹性体发动机封条的不利影响。许多封端剂和方法是已知的。在已知的“封端剂”中，将碱性分散剂氨基转化成非碱性残基（例如酰氨基或亚氨基）的封端剂是最合适的。例如在美国专利4,839,071；4,839,072和4,579,675中描述了含氮分散剂和乙酰乙酸烷基酯（例如乙酰乙酸乙酯(EAA)）的反应。例如在美国专利3,185,704中描述了含氮分散剂和甲酸的反应。在美国专利4,663,064（羟基乙酸）；4,612,132；5,334,321；5,356,552；5,716,912；5,849,676；5,861,363（烷基和亚烷基碳酸酯，例如，碳酸亚乙酯）；和4,686,054（马来酸酐或琥珀酸酐）中描述了含氮分散剂和其它合适的封端剂的反应产物。前述列举不是穷尽的，本领域技术人员知悉将含氮分散剂封端以便将碱性氨基转化成非碱性氮残基的其它方法。在另一优选具体实施方式中，分散剂氮总量中超过50重量%是非碱性的，并且分散剂总量为每100克成品油提供不超过大约3.5毫摩尔的氮。

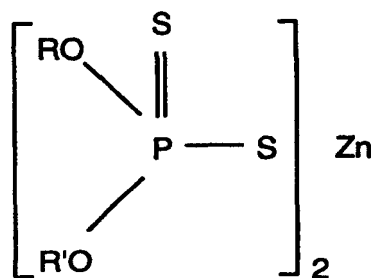
[0095] 在另一优选具体实施方式中,分散剂为润滑油组合物提供了每 100 克成品油大约 1 至大约 7 毫摩尔的羟基(来自封端剂)。羟基残基可以来自通过与某些如上所述的封端剂的反应而封端的含氮分散剂、来自含有羟基官能团的非含氮分散剂、或来自它们的混合物。在上述封端剂中,含氮分散剂与乙酰乙酸烷基酯、羟基乙酸和碳酸亚烷基酯的反应会产生带有羟基残基的封端分散剂。在是乙酰乙酸烷基酯的情况下,会与酮基平衡地提供互变羟基。提供羟基残基的非含氮分散剂包括长链烃取代的单羧酸和多羧酸或酸酐与单羰基、二羰基和/或三羰基化合物的反应产物。在美国专利 5,057,564 ;5,274,051 ;5,288,811 和 6,077,915 中;以及同时待审的美国专利申请 09/476,924 和 09/781.004 中描述了这样的材料。优选的是二羰基,例如乙醛酸(参看美国专利 5,696,060 ;5,696,067 ;5,777,142 ;5,786,490 ;5,851,966 和 5,912,213) 和丙二酸二烷基酯的分散剂反应产物。

[0096] 本发明的分散剂,特别是低分子量分散剂可以任选地被掺硼(borated)。这些分散剂可以通过如美国专利 3,087,936、3,254,025 和 5,430,105 中大致教授的传统方法掺硼。通过用硼化合物,例如氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸酯处理含酰基氮的分散剂,可以容易地实现分散剂的掺硼,硼化合物的用量足以为每摩尔酰化的氮组合物提供大约 0.1 至大约 20 原子比例的硼。优选地,本发明的润滑油组合物含有低于 400ppm 的硼,例如低于 300ppm 的硼,更优选低于 100ppm、例如低于 70ppm 的硼。

[0097] 通常使用二烷基二硫代磷酸金属盐作抗磨损剂和抗氧化剂。金属可以是碱金属或碱土金属、或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐最常用于润滑油,其用量为润滑油组合物总重量的 0.1 至 10、优选 0.2 至 2 质量%。它们可以按照已知技术制备: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),然后用锌化合物中和所形成的 DDPA。例如,可以通过伯醇和仲醇混合物的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烷基在性质上完全是仲烷基,其它二硫代磷酸上的烷基在性质上完全是伯烷基。为了制造锌盐,可以使用任何碱性或中性锌化合物,但是最常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于在中和反应中使用了过量的碱性锌化合物,因此市售添加剂通常含有过量锌。

[0098] 优选的二烷基二硫代磷酸锌是二烷基二硫代磷酸的油溶性盐而且可以表示为下式:

[0099]



[0100] 其中 R 和 R' 可以是含有 1 至 18 个、优选 2 至 12 个碳原子的相同或不同的烷基,并包括诸如烷基、链烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团之类的基团。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,这些基团可以是例如乙基、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（也就是 R 和 R'）的总数通常为大约 5 个或更高。二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）因此可以包括二烷基二硫代磷酸锌。尽管本发明的润滑油组合物在 ZDDP 的存在量能提供较多的磷的情况下提供优异的性能，但是在低 SAPS 配方物（其定义是具有不超过大约 0.08 质量%（800ppm）的磷含量）中本发明的润滑油组合物的改进性能尤为明显。因此，优选地，本发明的润滑油组合物含有低于 800ppm 的磷，例如大约 100 至 800ppm 的磷，更优选大约 300 至大约 750ppm 的磷，例如大约 500 至 700ppm 的磷。

[0101] 通过在其中加入某些用作粘度改进剂（VM）或粘度指数改进剂（VII）的聚合材料来提高或改进基本油料的粘度指数。通常，用作粘度改进剂的聚合材料是数均分子量（ M_n ）为大约 5,000 至大约 250,000、优选大约 15,000 至大约 200,000、更优选大约 20,000 至大约 150,000 的材料。这些粘度改进剂可以用马来酸酐之类的接枝材料接枝，而且接枝后的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应，以形成多官能粘度改进剂（分散剂-粘度改性剂）。

[0102] 倾点下降剂（PPD），也称作润滑油流动改进剂（LOFIs），降低了温度。与 VM 相比，LOFIs 通常具有较低的数均分子量。类似于 VM，LOFIs 可以用马来酸酐之类的接枝材料接枝，而且接枝后的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或醇反应以形成多官能添加剂。

[0103] 可以通过各种已知技术测定聚合物分子量，即 $\overline{M}_n$ 。一种传统的方法是凝胶渗透色谱法（GPC），其还提供了分子量分布信息（参看 W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, “Modern Size Exclusion Liquid Chromatography”, John Wiley and Sons, New York, 1979）。另一种可用于测定分子量、特别是低分子量聚合物的分子量的方法是蒸气渗透压法（参看，例如 ASTM D3592）。

[0104] 在另一优选具体实施方式中，本发明的润滑油组合物进一步含少量的一种或多种高分子量聚合物，包括（i）氢化的聚（单乙烯基芳烃）和聚（共轭二烯）的共聚物，其中氢化聚（单乙烯基芳烃）片段构成该共聚物的至少大约 20 质量%；（ii）含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮杂环基团或酯链的烯烃共聚物；和/或（iii）含有分散基团的丙烯酸酯或丙烯酸烷基酯共聚物衍生物。

[0105] 可用作本发明的“高分子聚合物”的一类聚合物是氢化的聚（单乙酰基芳烃）和聚（共轭二烯）的共聚物，其中氢化聚（单乙烯基芳烃）片段构成该共聚物的至少大约 20 质量%（下文称作“聚合物（i）”）。这些聚合物可以在润滑油组合物中用作粘度改进剂，并可以例如 SV151（Infinite USAL P.）购得。可用于配制这类材料的优选单乙烯基芳烃单体包括苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、烷氧基取代的苯乙烯、乙烯基萘和烷基取代的乙烯基萘。烷基和烷氧基取代基通常可以含有 1 至 6 个碳原子，优选 1 至 4 个碳原子。如果存在烷基或烷氧基取代基的话，每分子中它们的数量为 1 至 3 个，优选 1 个。

[0106] 可用于配制这类材料的优选共轭二烯单体包括含有 4 至 24 个碳原子的共轭二烯，例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、甲基戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯和 4,5-二乙基-1,3-辛二烯。

[0107] 优选的是含有至少一个聚（单乙烯基芳烃）嵌段和至少一个聚（共轭二烯）嵌段的嵌段共聚物。优选的嵌段共聚物选自式 AB 的嵌段共聚物，其中 A 代表主要为聚（单乙烯基芳烃）的嵌段共聚物，B 代表主要为聚（共轭二烯）的嵌段。

[0108] 优选地,聚(共轭二烯)嵌段部分或完全被氢化。更优选地,单乙烯基芳烃是苯乙烯和/或烷基取代的苯乙烯,特别是苯乙烯。优选的共轭二烯是含有4至12个碳原子、更优选4至6个碳原子的共轭二烯。异戊二烯和丁二烯是最优选的共轭二烯单体。优选地,将聚(异戊二烯)氢化。

[0109] 嵌段共聚物和选择性氢化的嵌段共聚物是本领域已知的而且是可购得的。可以如美国专利4,764,572;3,231,635;3,700,633和5,194,530中所述通过使用碱金属引发剂(例如仲丁基锂)的阴离子聚合反应制造这类嵌段共聚物。

[0110] 嵌段共聚物的聚(共轭二烯)嵌段可以选择性地氢化,通常氢化到使该嵌段的剩余烯式不饱和度降至氢化前不饱和度的最多20%,更优选最多5%,最优选最多2%的程度。可以如美国专利5,299,464中所述,使用各种成熟的方法,包括在存在例如阮内镍、贵金属(例如铂等)、可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂之类的催化剂的情况下,进行这些共聚物的氢化。

[0111] 可以采用与二价偶联剂的按序聚合或反应来形成线性聚合物。偶联剂已知可以通过含有两个可单独聚合的乙烯基的单体(例如二乙烯基苯)的聚合现场形成,以提供含有大约6至大约50个分支的星形聚合物。含有2至8个官能团的二价和多价偶联剂以及形成星形聚合物的方法是公知的,而且这些材料可以购得。

[0112] 第二类“高分子量聚合物”是含有分散基团(例如烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮的杂环基团或酯链)的烯烃共聚物(OCP)(下文称作“聚合物(ii)”)。烯烃共聚物可以含有任何烯烃单体的组合,但是最通常是乙烯和至少一种其它 α -烯烃。所述至少一种其它 α -烯烃单体传统上是含有3至18个碳原子的 α -烯烃,而且最优选为丙烯。公知的是,乙烯和较高级 α -烯烃(例如丙烯)的共聚物通常包括其它可聚合单体。这些其它单体的典型例子是非共轭二烯,例如下列非限制性例子:

[0113] a. 直链二烯,例如1,4-己二烯和1,6-辛二烯;

[0114] b. 支链环状二烯,例如5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯,以及二氢月桂烯和二氢ocinene的混合异构体;

[0115] c. 单环脂环族二烯,例如1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯;和1,5-环十二碳二烯;

[0116] d. 多环脂环族稠合和桥环二烯,例如四氢茚;甲基四氢茚;二环戊二烯;二环(2,2,1)-庚-2,5-二烯;链烯基、亚烷基、环链烯基和环亚烷基降冰片烯,例如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚丙基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环亚戊基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯。

[0117] 在通常使用的非共轭二烯中,在拉紧的环(strained ring)中含有至少一个双键的二烯是优选的。最优选的二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。共聚物中二烯的量(以重量计)可以为0%至大约20%,其中0至大约15%是优选的,0至大约10%是最优选的。如上所述,最优选的烯烃共聚物是乙烯-丙烯。共聚物的平均乙烯含量可以低至20重量%。优选的最小乙烯含量为大约25%。更优选的最小值为30%。最大乙烯含量可以高至90重量%,优选最大乙烯含量为85%,最优选为大约80%。优选地,烯烃共聚物含有大约35至75质量%乙烯,更优选大约50至大约70质量%乙烯。

[0118] 烯烃共聚物的分子量(数均)可以低至2000,但是优选最小值为10,000。更优选的最小值为15,000,最优选的最小数均分子量为20,000。最大数均分子量被认为可以高至

12,000,000。优选最大值为大约 1,000,000,最优选的最大值为大约 750,000。本发明的烯烃共聚物的数均分子量尤为优选的范围是大约 50,000 至大约 500,000。

[0119] 可以通过将含氮的极性残基(例如胺、胺-醇或酰胺)连接到聚合物骨架上来使烯烃共聚物多官能化。含氮残基通常具有结构式 $R-N-R'$ 或 $R-NH-R''$, 其中 R 、 R' 和 R'' 独立地为烷基、芳基或 H。同样适合的是式 $R-NH-R''-R$ 的芳胺, 其中 R' 和 R'' 是芳族基而各 R 是烷基。最常用的形成多官能 OCP 粘度改进剂的方法包括含氮的极性残基自由基加成到聚合物骨架中。可以使用聚合物内的双键(也就是 EPDM 聚合物的二烯部分的双键), 或通过使聚合物与提供含有双键的桥连基的化合物(例如美国专利 3,316,177 ;3,326,804 中所述的马来酸酐和例如美国专利 4,068,056 中所述的羧酸和酮类)反应, 然后用含氮的极性残基使官能化聚合物衍生, 从而将含氮的极性残基连接到聚合物上。下文在分散剂的论述中描述了可以与官能化 OCP 反应的含氮化合物的更完整列举。多官能化 OCPs 和形成这些材料的方法是本领域已知的而且可以购得(例如, 来自 Ethyl Corporation 的 HITEC5777 和 PA1160, Dutch Staaten Minen 的产品)。

[0120] 优选的是用马来酸酐接枝并用氨基苯基二胺和其它分散剂胺胺化的、含有大约 50 质量% 乙烯且数均分子量为 10,000 至 20,000 的低乙烯烯烃共聚物。

[0121] 第三类“高分子量”聚合物是含有分散基团的丙烯酸酯或丙烯酸烷基酯共聚物衍生物(下文称作“聚合物(iii)”)。这些聚合物已经用作润滑油组合物中的多官能分散剂粘度改进剂, 而且该类型中较低分子量的聚合物已经用作多官能分散剂/LOFIs。这些聚合物可以以例如 ACRYLOID954(RohMax USA Inc. 的产品)购得。可用于配制聚合物(iii)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体可以由相应的丙烯酸或甲基丙烯酸或其衍生物制备。这些酸可以使用公知的和传统的技术生成。例如, 可以通过 3-羟基丙腈的酸性水解和脱水或通过 β -丙内酯的聚合和该聚合物的分解蒸馏成丙烯酸来制备丙烯酸。可以通过例如用金属次氯酸盐氧化甲基 α -烷基乙烯基酮; 用五氧化二磷将羟基异丁酸脱水; 或水解丙酮合氰化氢来制备甲基丙烯酸。

[0122] 可以如下制备丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体: 在传统的由酸(优选对甲苯磺酸)催化的并通过 MEHQ 或氢醌抑制聚合的酯化反应中, 使所需伯醇与丙烯酸或甲基丙烯酸反应。合适的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在烷基碳链中含有大约 1 至大约 30 个碳原子。原料醇的典型例子包括甲醇、乙醇、丁醇、辛醇、异辛醇、异癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、辛醇(capryl alcohol)、月桂醇、十四烷醇、十五烷醇、棕榈醇和十八烷醇。原料醇可以与丙烯酸或甲基丙烯酸反应以分别形成所需的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这些丙烯酸酯聚合物可以具有 10,000-1,000,000 的数均分子量(M_n), 优选地, 分子量范围为大约 200,000-600,000。

[0123] 为了使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯含有分散基团, 使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与含胺的单体共聚, 或者提供丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯主链聚合物以含有适合接枝的位点, 然后通过使含胺的单体聚合将含胺的分支接枝到主链上。

[0124] 含胺的单体的例子包括碱性氨基取代的烯烃, 例如对-(2-二乙基氨基乙基)苯乙烯; 含有可聚合烯式不饱和取代基的碱性含氮的杂环, 例如乙烯基吡啶或乙烯基吡咯烷酮; 氨基醇与不饱和羧酸的酯, 例如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和可聚合不饱和碱性胺, 例如烯丙基胺。

[0125] 优选的聚合物 (iii) 材料包括由醇掺合物制成的含有 0.1 至 0.4 重量%氮的聚甲基丙烯酸共聚物, 该酯的平均碳数为 8 至 12。

[0126] 最优选的是以甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基烷基酯的形式提供的由醇掺合物制成的含有 0.2-0.25 重量%氮的聚甲基丙烯酸酯共聚物, 该酯的平均碳数为 9 至 10。

[0127] 本发明的实践中可用的润滑油组合物可以含有占聚合物重量大约 0.10 至大约 2 质量%、更优选大约 0.2 至大约 1 质量%、最优选大约 0.3 至大约 0.8 质量%的聚合物 (i)、(ii)、(iii) 或它们的混合物。或者在讨论多官能组分, 尤其是聚合物 (ii) 和 (iii) 时, 所述组分的存在为润滑油组合物提供大约 0.0001 至大约 0.02 质量%、优选大约 0.0002 至大约 0.01 质量%、最优选大约 0.0003 至大约 0.008 质量%氮的氮含量。聚合物 (i)、(ii)、(iii) 和它们的混合物不需要构成润滑油组合物中唯一的 VM 和 / 或 LOFI, 可以与它们一起使用其它 VM, 例如非官能化烯烃共聚物 VM, 和例如烷基富马酸酯 / 乙酸乙烯酯共聚物 LOFIs。例如, 可以用下述润滑油组合物润滑本发明的重载柴油机: 其中高分子量聚合物是含有大约 10 至大约 90 质量%氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物和大约 10 至大约 90 质量%非官能化 OCP 的混合物。

[0128] 可以在本发明的组合物中加入其它添加剂以满足特定的性能要求。本发明的润滑油组合物中可以包含的添加剂的例子是金属锈抑制剂、粘度指数改进剂 (聚合物 i、ii 和 / 或 iii 以外的)、缓蚀剂、氧化抑制剂、摩擦改性剂 (含硫的钼化合物以外的)、防沫剂、抗磨剂和倾点下降剂 (聚合物 iii 以外的)。一些将在下文进行更详细的论述。

[0129] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低了矿物油在使用中劣化的趋势。氧化变质可以通过润滑剂中的油泥、金属表面上清漆状的沉积物、和粘度升高表现出来。这些氧化抑制剂包括受阻酚、含有优选 C₅ 至 C₁₂ 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性苯酚盐和硫化苯酚盐、磷硫化或硫化的烃类或酯类、磷酸、金属硫代氨基甲酸盐、如美国专利 4,867,890 中所述的油溶性铜化合物、和含钼化合物。

[0130] 含有至少两个直接连接到氮上的芳族基团的芳胺构成抗氧化中常用的另一类化合物。典型的含有至少两个直接连接到一个胺氮上的芳族基团的典型油溶性芳胺含有 6 至 16 个碳原子。这些胺可以含有超过两个的芳族基团。含有总共至少三个芳族基团、其中两个芳族基团通过共价键或通过原子或基团 (例如氧或硫原子、或 -CO-、-SO₂- 或亚烷基) 连接并且两个直接连接到一个胺氮上的化合物也被视为含有至少两个直接连接到氮上的芳族基的芳胺。芳环通常被一个或多个选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰基氨基、羟基和硝基的取代基取代。含有至少两个直接连接到一个胺氮上的芳族基的任何这种油溶性芳胺的量优选不超过 0.4 质量%活性成分。

[0131] 本发明的润滑油组合物可以含有至少一种酚类抗氧化剂、aminic 抗氧化剂或它们的组合。优选地, 本发明的润滑油组合物含有占润滑油组合物总重量大约 0.05 至大约 5 质量%、优选大约 0.10 至大约 3 质量%、最优选大约 0.20 至大约 2.5 质量%的酚类抗氧化剂、aminic 抗氧化剂或它们的组合。

[0132] 也可以包含与成品油的其它成分相容的摩擦改性剂和燃料节约试剂。这些材料的例子包括高脂肪酸的甘油基单酯, 例如, 单油酸甘油酯; 长链多羧酸与二醇的酯, 例如二聚不饱和脂肪酸的丁烷二醇酯; 噁唑啉化合物; 烷氧基化的烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺, 例如乙氧基化的牛脂胺和乙氧基化的牛脂醚胺。优选的润滑油组合物含有本发明的分

散剂组合物、基油和含氮的摩擦改性剂。

[0133] 粘度指数改进剂-分散剂同时起到粘度指数改进剂和分散剂的作用。粘度指数改进剂分散剂的例子包括胺(例如多胺)与烃基取代的单或二羧酸的反应产物,其中烃基取代基包括长度足以使化合物具有粘度指数改进性的链。一般而言,粘度指数改进剂分散剂可以是,例如,乙烯基醇的 C_4 至 C_{24} 不饱和酯、或 C_3 至 C_{10} 不饱和单羧酸或 C_4 至 C_{10} 二羧酸与含有4至20个碳原子的不饱和含氮单体的聚合物; C_2 至 C_{20} 烯烃与用胺、羟胺或醇中和的不饱和 C_3 - C_{10} 单或二-羧酸的聚合物;或乙烯与 C_3 至 C_{20} 烯烃的聚合物,其进一步通过将 C_4 至 C_{20} 不饱和含氮单体接枝到其上、或通过将不饱和酸接枝到聚合物骨架上然后使接枝酸的羧酸基团与胺、羟胺或醇反应而进行反应。优选的润滑油组合物含有本发明的分散剂组合物、基油和粘度指数改进剂分散剂。

[0134] 倾点下降剂,也称作润滑油流动改进剂(LOFI),降低了流体可以流动或可以被倾倒时的最低温度。这类添加剂是已知的。除上文作为聚合物(iii)描述的化合物外,典型的提高流体低温流动性的添加剂是 C_8 至 C_{18} 富马酸二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物,和聚甲基丙烯酸酯。可以通过聚硅氧烷型防沫剂,例如硅酮油或聚二甲基硅氧烷来提供泡沫控制。

[0135] 一些上述添加剂可以提供多重作用;因此,例如,单种添加剂可以充当分散剂-氧化抑制剂。这种方法是公知的,本文中不需要进一步详细阐述。

[0136] 在本发明中,可能有必要包含使掺合物粘度保持稳定的添加剂。因此,尽管含有极性基团的添加剂在预掺合阶段实现了适当的低粘度,但已经观察到,一些组合物在长期储存时粘度会升高。能够有效控制这种粘度升高的添加剂包括通过与用于制备此前公开的无灰分散剂的单或羧酸或酸酐反应进行官能化的长链烃。在另一优选具体实施方式中,本发明的润滑油组合物含有有效量的通过与单或二羧酸或酸酐反应进行官能化的长链烃。

[0137] 当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时,各种添加剂以能够使该添加剂提供所需功能的量掺入基油中。在曲轴箱润滑剂中使用,这些添加剂的典型有效量如下。下列所有值都是以质量百分比活性成分列出的。

[0138]

添加剂	质量% (宽范围)	质量% (优选的)
分散剂	0.1-20	1-8
金属清洁剂	0.1-15	0.2-9
缓蚀剂	0-5	0-1.5
金属二烷基二硫代磷酸盐	0.1-6	0.1-4
抗氧化剂	0-5	0.01-2.5
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
防沫剂	0-5	0.001-0.15
辅助抗磨剂	0-1.0	0-0.5
摩擦改性剂	0-5	0-1.5
粘度改进剂	0.01-10	0.25-3
基本油料	余量	余量

[0139] 本发明的完全配好的低SAPS润滑油组合物优选具有低于大约0.3质量%、例如低于大约0.25质量%(例如低于0.24质量%)、更优选低于大约0.20质量%、最优选低于大约0.15质量%的硫含量;低于800ppm、例如300至800ppm、更优选500至750ppm的磷含

量；和低于 1.05 质量%、更优选低于 0.8 质量%的硫酸盐灰分含量。优选地，完全配好的润滑油组合物（润滑粘性的油加上所有添加剂）的 Noack 挥发性不超过 12 质量%，例如不超过 10 质量%，优选不超过 8 质量%。

[0140] 合意但不是必须的是，制备一种或多种含有添加剂的添加剂浓缩物（浓缩物有时称作添加剂包），由此可以将数种添加剂同时加入油中以形成润滑油组合物。

[0141] 最终组合物可以使用 5 至 25 质量%、优选 5 至 22 质量%、通常 10 至 20 质量%的浓缩物，剩余的为润滑粘性的油。

[0142] 参照下列实施例进一步理解本发明，除非另行指出，其中所有的份数都是重量份数，而且这些实施例包括了本发明的优选具体实施方式。

[0143] 实施例

[0144] 制备含有表 2 所述组分的六种配制润滑剂。实施例 1（对比例）代表标准“传统 SAPS”，含有全水杨酸钙清洁剂体系并且不含含硫的钼化合物的润滑油组合物。实施例 2 和 3（对比例）代表相应的低 SAPS 配方物，仍然含有全水杨酸钙清洁剂体系并且不含含硫的钼化合物。实施例 4 和 5（发明）对应于实施例 2 和 3，但是用少量的磺酸镁清洁剂代替一部分水杨酸钙清洁剂并含有二硫代氨基甲酸钼（MoDTC）化合物。实施例 6（对比例）与实施例 2 类似，但是含有二硫代氨基甲酸钼组分。

[0145] 每一示例性的润滑剂都是用组 III 基本油料配制的，并含有低分子量掺硼分散剂、高分子量未掺硼分散剂、抗氧化剂、缓蚀剂、粘度改进剂和润滑油流动改进剂（LOFI）的混合物作为“其它添加剂”。每一示例性的润滑油都代表多级 10W40 重载柴油机（HDD）曲轴箱润滑油。“清洁剂 A”是高碱性 168BN 水杨酸钙清洁剂。“清洁剂 B”是中性 64BN 水杨酸钙清洁剂。“清洁剂 C”是极高碱性 400BN 磺酸镁清洁剂。下面所列的量是以总添加剂（活性成分 + 稀释油）的质量%表示的而不是以活性成分（A. I.）为基数的。

[0146] 表 2

[0147]

组分	1(对比)	2(对比)	3(对比)	4(发明)	5(发明)	6(对比)
清洁剂	A, B	A, B	A, B	A, B, C	A, B, C	A, B
总的清洁剂	8.62	7.15	6.95	5.65	5.65	7.15
MoDTC	--	--	--	0.09	0.09	0.50
ZDDP	1.47	0.88	0.80	1.00	1.00	1.00
其它添加剂	20.71	21.50	22.50	22.01	22.51	22.40
基本油料	69.20	70.47	69.75	71.25	70.75	68.95
总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0148] 表 3 中提供了实施例 1 至 6 的分析结果。

[0149] 表 3

[0150]

试验	性质	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
D4739	TBN	15.84	9.89	11.85	12.16	12.23	12.30
D874.	SASH(质量%)	1.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
D5185	Ca(质量%)	0.48	0.26	0.26	0.17	0.17	0.26
D5185	Mg(质量%)	--	--	--	0.07	0.07	--
D5185	Mo(质量%)	--	--	--	0.005	0.005	0.026
D5185	P(质量%)	0.12	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
D5185	S(质量%)	0.35	0.20	0.23	0.25	0.26	0.23

D4629	N(质量%)	0.08	0.11	0.16	0.17	0.16	0.18
-------	--------	------	------	------	------	------	------

[0151] 在 Mack T10 筛析 (screener test) 试验中评测每一示例性润滑剂的性能。结果列在表 4 中。

[0152] 表 4

[0153]

试验	单位	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	合格 / 不合格界限 *
顶环平均磨损	微米	93	196	203	79	113	166	158
汽缸平均磨损	微米	21.3	17	24.8	15.8	13.6	23.2	32

[0154] *对于 API CI-R/ACEA E6 规格

[0155] 上述结果表明,含水杨酸钙作为唯一清洁剂的低 SAPS 润滑剂(实施例 2 和实施例 3)在 Mack T10 筛析试验的顶环磨损部分不合格。相反,本发明的低 SAPS 润滑剂(实施例 4 和 5)(其中清洁剂体系包括水杨酸钙和镁基清洁剂,并且这些润滑剂进一步包括含硫的钼化合物)很好地通过测试。实施例 6 表明在没有镁基清洁剂的情况下,即使存在相当大量的含硫的钼化合物,也不能解决这一问题。这些数据进一步显示,加入少量镁不会明显影响汽缸磨损性能,并且令人吃惊地,含镁的本发明的润滑油组合物提供了优异的汽缸磨损性能。

[0156] 本文描述的所有专利、文章和其它材料公开的内容全部经此引用并入本说明书。所述“含有”多种指定组分的组合物应理解为包括将多种指定组分混合形成的组合物。已经在前面的说明书中描述了本发明的原理、优选具体实施方式 and 操作模式。申请人提交的是他们的发明,但是其并不限于所公开的特定具体实施方式,因为所公开的具体实施方式被视为示例性的而非限制性的。本领域技术人员可以在不背离本发明宗旨的情况下进行变动。