

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610007687.7

[51] Int. Cl.

C07C 43/215 (2006.01)

C08F 22/02 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C10M 149/18 (2006.01)

C10M 137/10 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1830935A

[51] Int. Cl. (续)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

[22] 申请日 2006.2.17

[21] 申请号 200610007687.7

[30] 优先权

[32] 2005. 2. 18 [33] US [31] 11/061,800

[71] 申请人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 T·K·拜劳 N·Z·迪格斯

R·J·哈特利 J·埃默特

M·L·阿莱西 J·华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书 7 页 说明书 33 页

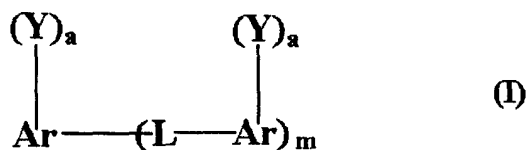
[54] 发明名称

烟炷分散剂以及含有该分散剂的润滑油组合物

[57] 摘要

在润滑油组合物中起到有效烟炷分散剂作用的连接的芳族化合物；含有这种烟炷分散剂的润滑油组合物，和生成该烟炷分散剂的前体化合物。

1. 下式的化合物:



其中:

各 Ar 独立地代表含有 0 至 3 个选自由烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟烷基、卤素及其组合组成的组的取代基的芳族残基;

各 L 独立地为含有碳-碳单键或连接基团的连接残基;

各 Y 独立地为式 $\text{H}(\text{O}(\text{CR}_2)_n)_y\text{X}$ - 的残基, 其中 X 选自由 $(\text{CR}'_2)_z$ 、O 和 S 组成的组; R 和 R' 各自独立地选自 H、 C_1 至 C_6 烷基和芳基; z 是 1 至 10; 当 X 是 $(\text{CR}'_2)_z$ 时, n 是 0 至 10, 且当 X 是 O 或 S 时, n 是 2 至 10; 且 y 是 1 至 30;

各 a 独立地为 0 至 3, 条件是至少一个 Ar 残基含有至少一个基团 Y; 且

m 是 1 至 100。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 Y 是 $\text{H}(\text{O}(\text{CR}_2)_2)_y\text{O}$ - 且 y 为 1 至 6。

3. 权利要求 2 的化合物, 其中 Ar 是萘, Y 是 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -, 且 L 是 CH_2 。

4. 权利要求 3 的化合物, 其中 Ar 是由 2-(2-萘氧基)-乙醇生成的, 且 m 是 2 至 25。

5. 权利要求 1 的化合物与酰化剂的反应产物。

6. 权利要求 5 的反应产物, 其中所述酰化剂是 $\overline{M}_n$ 为大约 100 至大约 5000 的聚烷基或聚链烯基琥珀酸类酰化剂。

7. 权利要求 5 的反应产物, 其中所述酰化剂是异氰酸烃基酯。

8. 权利要求 4 的化合物与 $\overline{M}_n$ 为大约 100 至大约 5000 的聚烷基或聚链烯基琥珀酸类酰化剂的反应产物。

9. 权利要求 4 的化合物与异氰酸烃基酯的反应产物。

10. 形成权利要求 3 的化合物的方法, 其包括使萘氧基乙醇与甲醛在存在酸的情况下反应以生成亚甲基桥连的萘氧基乙醇化合物。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述萘氧基乙醇是下述过程的产物: 该过程包括 (i) 羟基萘化合物与碳酸亚乙酯在存在碱催化剂的情况下反应以生成萘氧基乙醇。

12. 权利要求 11 的方法, 其中在与所述甲醛反应之前用过量酸中和残留碱。

13. 权利要求 10 的方法, 其中所述酸是油溶性磺酸或固态酸催化剂。

14. 形成权利要求 8 的反应产物的方法, 包括亚甲基桥连的萘氧基乙醇化合物与聚烷基或聚链烯基琥珀酸类酰化剂在存在酸催化剂的情况下反应。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述亚甲基桥连的萘氧基乙醇化合物是

下述过程的产物：该过程包括 (i) 羟基萘化合物与碳酸亚乙酯在存在碱催化剂的情况下反应以生成萘氧基乙醇；(ii) 用过量酸中和所述碱以产生中间体；和 (iii) 所述中间体与甲醛在存在残留酸的情况下反应。

16. 权利要求 14 的方法，其中所述酸是油溶性液态酸催化剂或固态酸催化剂。

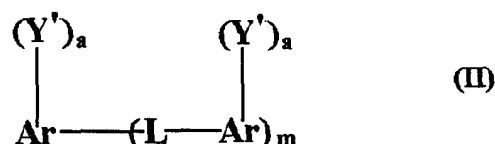
17. 权利要求 14 的方法，其中所述酰化剂是 $\overline{M}_n$ 为大约 300 至大约 5000 的聚丁烯基琥珀酸类酰化剂。

18. 形成权利要求 9 的反应产物的方法，包括亚甲基桥连的萘氧基乙醇化合物与异氰酸烃基酯在存在酸催化剂的情况下反应。

19. 形成权利要求 9 的反应产物的方法，其中所述亚甲基桥连的萘氧基乙醇化合物是下述过程的产物：该过程包括 (i) 羟基萘化合物与碳酸亚乙酯在存在碱催化剂的情况下反应以生成萘氧基乙醇；(ii) 用过量酸中和所述碱以产生中间体；和 (iii) 所述中间体与甲醛在存在残留酸的情况下反应。

20. 权利要求 18 的方法，其中所述酸是油溶性液态酸催化剂或固态酸催化剂。

21. 下式的化合物：



其中：

各 Ar 独立地代表含有 0 至 3 个选自由烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟烷基、酰氧基、酰氧基烷基、芳氧基、芳氧基烷基、卤素及其组合组成的组的取代基的芳族残基；

各 L 独立地为含有碳-碳单键或连接基团的连接残基；

各 Y 独立地为式 $Z(O(CR_2)_n)_yX$ - 的残基，其中 X 选自由 $(CR'_2)_z$ 、O 和 S 组成的组；R 和 R' 各自独立地选自 H、C₁ 至 C₆ 烷基和芳基；z 是 1 至 10；当 X 是 $(CR'_2)_z$ 时，n 是 0 至 10，且当 X 是 O 或 S 时，n 是 2 至 10；y 是 1 至 30；Z 是 H、酰基、烷基或芳基；

各 a 独立地为 0 至 3，条件是至少一个 Ar 残基含有至少一个其中 Z 不是 H 的基团 Y；且

m 是 1 至 100。

22. 权利要求 21 的化合物，其中 Y 是 $Z(O(CR_2)_2)_yO$ -，Z 是酰基，且 y 为 1 至 6。

23. 权利要求 22 的化合物，其中 Ar 是萘，Y 是 $ZOCH_2CH_2O$ -，Z 是酰基且 L 是 CH₂。

24. 权利要求 23 的化合物，其中 Ar 是由 2-(2-萘氧基)-乙醇生成的，且 m 是 2 至 25。

25. 权利要求 21 的化合物，其中 Z 是由 $\overline{M}_n$ 为大约 100 至大约 5000 的聚烷基或聚链烯基琥珀酸类酰化剂生成的。

26. 权利要求 23 的化合物，其中 Z 是由 $\overline{M}_n$ 为大约 100 至大约 5000 的聚烷基或聚链烯基琥珀酸类酰化剂生成的。

27. 权利要求 21 的化合物，其中 Z 是由异氰酸烃基酯生成的。

28. 权利要求 23 的化合物, 其中 Z 是由异氰酸烃基酯生成的。

29. 一种润滑油组合物, 其含有主要量的具有润滑粘性的油和次要量的权利要求 21 的化合物。

30. 权利要求 29 的润滑油组合物, 其进一步含有含氮分散剂。

31. 权利要求 30 的润滑油组合物, 其包含含量是为所述润滑油组合物提供大约 0.03 质量%至大约 0.15 质量%的氮的所述含氮分散剂和大约 0.005 至 15 质量%的所述化合物。

32. 权利要求 30 的润滑油组合物, 其中所述含氮分散剂是由 $\overline{M}_n$ 为大约 900 至大约 2500 的聚丁烯生成的聚丁烯基聚亚烷基胺琥珀酰亚胺。

33. 权利要求 32 的润滑油组合物, 其中使所述聚丁烯基聚亚烷基胺琥珀酰亚胺与 (i) 双-环氧化物和 (ii) 碳酸亚乙酯的至少一种进行后反应。

34. 权利要求 30 的润滑油组合物, 其进一步包括至少一种选自由清洁剂、抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂增容剂和粘度改进剂组成的组的其它添加剂。

35. 权利要求 34 的润滑油组合物, 其含有大约 0.1 至大约 1.2 质量%的胺类抗氧化剂和大约 0.1 至大约 3 质量%的酚类抗氧化剂。

36. 权利要求 35 的润滑油组合物, 其进一步含有钼化合物, 其量为在所述润滑油组合物中引入大约 10 至大约 1000ppm 的钼。

37. 权利要求 34 的润滑油组合物, 其包含主要由仲醇生成的金属二烷基二硫代磷酸盐。

38. 权利要求 34 的润滑油组合物, 其含有不超过大约 1200ppm 的磷。

39. 权利要求 38 的润滑油组合物, 其含有不超过大约 1000ppm 的磷。

40. 权利要求 39 的润滑油组合物, 其含有不超过大约 800ppm 的磷。

41. 权利要求 34 的润滑油组合物, 其具有不高于大约 1 质量%的硫酸化灰分含量。

42. 权利要求 30 的润滑油组合物, 其进一步含有次要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, 其中氢化的聚(单乙烯基芳烃)片段构成该共聚物的至少大约 20 重量%; (ii) 含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮杂环基团或酯键的烯烃共聚物; 和/或 (iii) 含有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物衍生物。

43. 权利要求 29 的润滑油组合物, 其中具有润滑粘性的油主要是 II 类、III 类、IV 类或 V 类基础油料或它们的混合物。

44. 权利要求 29 的润滑油组合物, 其中主要量的润滑粘性的油是由气-液法生成的基础油料。

45. 一种运转压缩点火式发动机的方法, 该方法包括用权利要求 29 的润滑油组合物润滑所述发动机的曲轴箱并使该发动机运转。

46. 权利要求 45 的方法, 其中所述压缩点火式发动机配有废气再循环系统。

47. 权利要求 46 的方法，其中所述发动机是重型柴油机，且在所述发动机至少 10% 的运转时间中，所述废气再循环系统将进气和/或废气再循环流冷却至露点以下。

48. 一种润滑油浓缩物，其含有 (i) 大约 0.15 至大约 20 质量%的权利要求 21 的化合物；(ii) 大约 10 至大约 40 质量%的高分子量含氮分散剂；(iii) 大约 2 至大约 20 质量%的胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、钼化合物或其混合物；(iv) 大约 5 至 40 质量%的清洁剂；和 (v) 大约 2 至大约 20 质量%的金属二烷基二硫代磷酸盐。

烟炱分散剂以及含有该分散剂的润滑油组合物

技术领域

本发明涉及在润滑油组合物中起到有效烟炱分散剂作用的一类新型的连接的芳族化合物，以及含有该化合物的润滑油组合物。更具体地，本发明涉及下述化合物——其加入润滑油组合物时能够在工业标准“Mack T11”发动机试验中以较少的氮添加量提供烟炱分散性能。本发明进一步涉及一类新型的生成这种烟炱分散剂用的前体化合物。

背景技术

Global Heavy Duty Diesel（全球重型柴油机）（HDD）发动机排放法规要求在1989和2009年之间逐步减少 NO_x 和微粒排放物。目前，许多柴油制造商在HDD发动机中加入废气再循环（EGR）系统，该系统以冷凝模式运转的时间至少占发动机运转时间的一部分（例如，发动机运转时间的至少10%），并减缓发动机调整以减少 NO_x 和微粒排放物。在配有冷却EGR系统的发动机中，将EGR流冷却至 NO_x 和 SO_x 的露点以下并在正压下注回发动机中。在这些条件下，水蒸气与 NO_x 和 SO_x 一起冷凝，在废气流中产生大量硝酸和硫酸。在这些条件下，即使在存在相对较少量的烟炱（例如，3质量%烟炱）时，也观察到润滑油组合物的运动粘度（kv）不可接受地增加。

润滑油组合物含有主要量的基油和提高性能并延长润滑油使用寿命的添加剂。含氮分散剂是常用的润滑油添加剂。分散剂的作用是使油使用过程中由于氧化和其它机制形成的不溶物质悬浮在油中，防止不溶物质的淤渣絮凝和沉淀。分散剂的另一作用是降低烟炱颗粒的附聚，由此降低润滑油在使用时的粘度升高。在配有冷却EGR系统的发动机的严酷环境中，

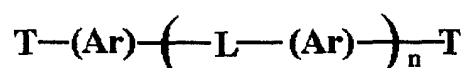
已经发现,如“Mack T-11”试验所测,即使提高常规分散剂的量,这些常规分散剂也不能控制烟炱引起的粘度升高。因此,一直需要能够提供有效的烟炱分散性的化合物和提供更好的烟炱分散性能的曲轴箱润滑剂。

授予 Davis 的美国专利 1,815,022(1931)公开了通过萘的 Freidel Craft 烷基化形成的萘缩合物和基本线型的氯化的蜡。这些化合物据描述起到蜡晶改性剂或润滑油流动改进剂(LOFI)添加剂的作用,并添加到油中以提高其冷流特性。这些化合物已经多年没有使用,而且由于高含氯量,这些化合物被认为不适合用于现代客车或重型柴油机机油配制物中。在现代配制物中,这些化合物已经被富马酸酯/乙酸乙烯酯共聚物或聚甲基丙烯酸酯基 LOFIs 取代。

授予 Davis 的美国专利 4,708,809 描述了含有式(R)_a-Ar-(OH)_b的酚化合物的润滑油组合物,其中 R 是含有 10 个或更多脂族碳原子的饱和烷基;a 和 b 各自独立地为 Ar 中存在的芳香环数的 1 至 3 倍;Ar 是任选被取代的单环、稠环或连接的多环残基。在与燃料混合的润滑剂组合物中添加少量这种化合物,据说可以减少二冲程发动机中的活塞环粘着。

授予 Gutierrez 等的美国专利 6,495,496 描述了可以在润滑油中用作烟炱分散剂的羟基芳族化合物、醛和胺的含氮低分子曼尼希碱缩合物。

授予 Gutierrez 等的美国专利 6,750,183 公开了可用作烟炱分散剂的某些低聚物,这些低聚物如下式所示:



其中各 Ar 独立地代表任选被 1 至 6 个选自 H、-OR₁、-N(R₁)₂、F、Cl、Br、I、-(L-(Ar)-T)、-S(O)_wR₁、-(CZ)_x-(Z)_y-R₁ 和 -(Z)_y-(CZ)_x-R₁ 的取代基取代的芳族残基,其中 w 是 0 至 3,各 Z 独立地为 O、-N(R₁)₂ 或 S,x 和 y 独立地为 0 或 1,且各 R₁ 独立地为 H 或直链或支链、饱和或不饱和、任选被取代的、含有 1 至大约 200 个碳原子的烷基;各 L 独立地为含有一个碳-碳单键或连接基团的连接残基;各 T 独立地为 H、OR₁、N(R₁)₂、F、

Cl、Br、I、 $S(O)_wR_1$ 、 $(CZ)_x(Z)_y-R_1$ 或 $(Z)_y-(CZ)_x-R_1$ ，其中 R_1 、 w 、 x 、 y 和 Z 定义如上；且 n 是 2 至大约 1000。

发明概要

按照本发明的第一方面，提供了在润滑油组合物中起到有效烟炱分散剂作用的一类新型的连接的芳族化合物。

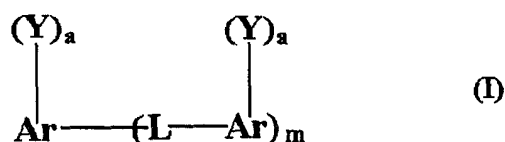
按照本发明的第二方面，提供了含有第一方面的新型化合物的润滑油组合物，该润滑油组合物能够提供优异的烟炱分散性能。

按照本发明的第三方面，提供了一种使配有 EGR 系统的压缩点火式（柴油机）发动机运转的方法，该方法包括用第二方面的润滑油组合物润滑这种发动机的曲轴箱并使该发动机运转的步骤。

按照第四方面，提供了用于生成第一方面的化合物的一类新型的前体化合物。

发明详述

可用作前体以生成新型烟炱分散剂的化合物的定义如下式：



其中各 Ar 独立地代表含有 0 至 3 个选自由烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟烷基、卤素及其组合组成的组的取代基的芳族残基；各 L 独立地为含有碳-碳单键或连接基团的连接残基；各 Y 独立地为式 $H(O(CR_2)_n)_yX$ - 的残基，其中 X 选自由 $(CR'_2)_z$ 、O 和 S 组成的组；R 和 R' 各自独立地选自 H、 C_1 至 C_6 烷基和芳基； z 是 1 至 10；当 X 是 $(CR'_2)_z$ 时， n 是 0 至 10，且当 X 是 O 或 S 时， n 是 2 至 10；且 y 是 1 至 30；各 a 独立地为 0 至 3，条件是至少一个 Ar 残基含有至少一个基团 Y；且 m 是 1

至 100。

式 I 的芳族残基 Ar 可以是单环碳环残基(苯基)或多环碳环残基。多环碳环残基可以含有两个或多个稠环,各环含有 4 至 10 个碳原子(例如萘)或可以是连接的单环芳族残基,例如联苯,或可以含有连接的稠环(例如联萘)。合适的多环碳环芳族残基的例子包括萘、蒽、菲、环戊烯并菲、苯并蒽、二苯并蒽、蒎、芘、苯并芘和晕苯(coronene)、和它们的二聚物、三聚物和更高的聚合物。Ar 也可以代表单环或多环杂环残基。杂环残基 Ar 包括含有一个或多个环的残基,各个环含有 4 至 10 个原子,包含一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子。合适的单环杂环芳族残基的例子包括吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、吡啶、嘧啶和嘌呤。合适的多环杂环残基 Ar 包括,例如,喹啉、异喹啉、咔唑、联吡啶、噌啉、2,3-二氮杂萘、喹唑啉、喹喔啉和菲咯啉。每个芳族残基(Ar)可以独立地选择,使得所有 Ar 残基都相同或不同。多环碳环芳族残基是优选的。最优选的是每个 Ar 都是萘的式 I 的化合物。每个芳族残基 Ar 可以独立地未取代或被 1 至 3 个选自烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羟基、羟烷基、卤素及其组合的取代基取代。优选地,每个 Ar 都是未取代的(除了基团 Y 和端基以外)。

每个连接基团(L)可以相同或不同,而且可以是相邻 Ar 残基的碳原子之间的碳-碳单键,或者连接基团。合适的连接基团包括亚烷基键、醚键、二酰基键、醚-酰基键、氨基键、酰氨基键、脲基键、尿烷键和硫键。优选的连接基团是亚烷基键,例如-CH₂CH(CH₃)₂-或 C(CH₃)₂-;二酰基键,例如-COCO-或-CO(CH₂)₄CO-;和硫键,例如-S₁-或-S_x-。更优选的连接基团是亚烷基键,最优选-CH₂-。

优选地,式(I)的 Ar 代表萘,更优选地,Ar 是由 2-(2-萘氧基)-乙醇生成的。优选地,各 Ar 是由 2-(2-萘氧基)-乙醇生成的,且 m 是 2 至 25。优选地,式(I)的 Y 是基团 H(O(CR₂)₂)_yO-,其中 y 是 1 至 6。更优选地,Ar 是萘,Y 是 HOCH₂CH₂O-,且 L 是-CH₂-。

式 I 的化合物的形成方法对于本领域技术人员应当是显而易见的。羟

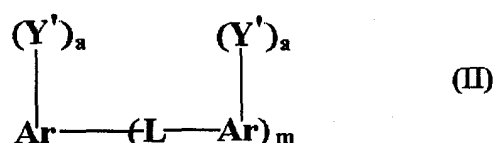
基芳族化合物（例如萘酚）可以与碳酸亚烷酯（例如碳酸亚乙酯）反应以产生式 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 的化合物。优选地，羟基芳族化合物与碳酸亚烷酯在存在碱催化剂（例如含水氢氧化钠）的情况下并在大约 25 至大约 300℃、优选大约 50 至大约 200℃ 的温度下反应。在反应过程中，可以通过共沸蒸馏或其它常规方法去除反应混合物中的水。如果需要将所得中间产物分离，在反应完成时（由停止放出 CO_2 表现出来），可以收集反应产物，并冷却而固化。或者，羟基芳族化合物（例如萘酚）可以与环氧化物，例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或氧化苯乙烯在类似条件下反应以便引入一个或多个氧化烯基团。

为了形成式 I 的化合物，所得中间化合物 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 可以进一步与多卤化的（优选二卤化的）烃（例如 1,4-二氯丁烷、2,2-二氯丙烷，等等）或二烯或多烯烃（例如，丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、1,4-己二烯、1,5-己二烯，等等）反应以产生含有亚烷基连接基团的式 I 的化合物。 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 残基与酮或醛（例如甲醛、丙酮、二苯酮、乙酰苯，等等）的反应产生亚烷基连接的化合物。酰基连接的化合物可以通过 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 残基与二酸或酸酐（例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、琥珀酸酐等）的反应形成。硫化物、多硫化物、亚硫酰基、磺酰基键可以通过 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 残基与合适的双官能硫化剂（例如一氯化硫、二氯化硫、亚硫酰二氯（ SOCl_2 ）、磺酰氯（ SO_2Cl_2 ）等）的反应提供。为了提供具有亚烷基醚键的式 I 的化合物，可以使 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 残基与二乙烯基醚反应。可以如 P. Kovacic 等, J. Polymer Science : Polymer Chem. Ed., 21, 457 (1983) 所述，使用氯化铝与氯化亚铜的混合物通过氧化偶联聚合形成其中 L 为直接碳-碳键的式 I 的化合物。或者，可以如 “Catalytic Benzene Coupling on Caesium/Nanoporous Carbon Catalysts”，M.G. Stevens, K.M. Sellers, S. Subramoney and H.C. Foley, Chemical Communications, 2679-2680 (1988) 中所述，通过使 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 残基与碱金属反应来形成这种化合物。

为了形成优选的含有亚烷基连接基团、更优选亚甲基连接基团的式 (I) 的化合物，可以用酸、优选用过量的酸（例如磺酸）中和 $\text{Ar}-(\text{Y})_a$ 反应混

合物中残留的碱，并与醛（优选甲醛）、而且优选在存在残留酸的情况下反应，以产生亚烷基、优选亚甲基桥连的式（I）的化合物。式 I 的化合物的聚合度为 2 至大约 101（相当于 m 的值为 1 至大约 100），优选大约 2 至大约 50，最优选大约 2 至大约 25。

本发明的可用作烟熏分散剂的化合物可以通过式（I）的化合物与至少一种酰化剂、烷基化剂和芳基化剂的反应形成，并且如下式所示：



其中每个 Y' 独立地代表式 $Z(\text{O}(\text{CR}_2)_n)_y\text{X}$ - 的残基； Z 是酰基、烷基或芳基或 H，且 Ar 、 L 、 X 、 R 、 z 、 n 和 y 的定义与式（I）中相同，条件是至少一个 Ar 残基含有至少一个 Z 不是 H 的取代基 Y' ；且 m 是 1 至 100。

合适的酰化剂包括烃基碳酸、烃基碳酸卤化物、烃基磺酸和烃基磺酸卤化物、烃基磷酸和烃基磷酸卤化物、烃基异氰酸酯和烃基琥珀酸类酰化剂。优选的酰化剂是 C_8 和更高的烃基异氰酸酯，例如异氰酸十二烷酯和异氰酸十六烷酯，和 C_8 或更高的烃基酰化剂，更优选聚丁烯基琥珀酸类酰化剂，例如聚丁烯基或聚异丁烯基琥珀酸酐（PIBSA）。优选地，烃基琥珀酸类酰化剂具有大约 100 至 5000、优选大约 200 至大约 3000、更优选大约 450 至大约 2500 的数均分子量（ $\overline{M}_n$ ）。优选的烃基异氰酸酯酰化剂具有大约 100 至 5000、优选大约 200 至大约 3000、更优选大约 200 至大约 2000 的数均分子量（ $\overline{M}_n$ ）。

酰化剂可以通过本领域技术人员已知的常规方法制备，例如氯辅助的热接枝和自由基接枝法。酰化剂可以是单官能或多官能的。优选地，酰化剂具有小于 1.3 的官能度。酰化剂用于分散剂的制造，在下文所述的合适分散剂的描述中有酰化剂形成方法的更详细的描述。

合适的烷基化剂包括 C_8 至 C_{30} 链烷醇，优选 C_8 至 C_{18} 链烷醇。合适的芳基化剂包括 C_8 至 C_{30} 、优选 C_8 至 C_{18} 链烷取代的芳基单氢氧化物或多氢

氧化物。可以调节式 (I) 的化合物和酰化剂、烷基化剂和/或芳基化剂的摩尔量,使得全部或仅部分(例如 25%或更高, 50%或更高或 75%或更高)的基团 Y 转化成基团 Y'。在式 (I) 的化合物含有羟基和/或烷基羟基取代基且这些化合物与酰化基团反应的情况下,全部或部分这些羟基和/或烷基羟基取代基可以转化成酰氧基或酰氧基烷基。在式 (I) 的化合物含有羟基和/或烷基羟基取代基且这些化合物与芳基化基团反应的情况下,全部或部分这些羟基和/或烷基羟基取代基可以转化成芳氧基或芳氧基烷基。因此,被酰氧基、酰氧基烷基、芳氧基和/或芳氧基烷基取代的式 (II) 的化合物被视为在本发明的范围内。其中 Z 是酰化基团的式 (II) 的化合物的盐形式也被视为在本发明的范围内,该盐是用碱中和形成的(可能因为例如与整装添加剂或调配润滑剂中的金属清洁剂相互作用而产生)。

优选在存在液态酸催化剂,例如磺酸(例如十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸或多磷酸)或固态酸催化剂,例如 Amberlyst-15、Amberlyst-36、沸石、无机酸粘土或钨多磷酸的情况下,在大约 0 至大约 300℃、优选大约 50 至大约 250℃的温度下,通过使式 (I) 的前体与酰化剂反应,可以由式 (I) 的前体生成式 (II) 的化合物。在上述条件下,优选的聚丁烯基琥珀酸类酰化剂可以与式 (I) 的化合物形成二酯、残基或内酯。

优选在存在三苯基膦和偶氮二羧酸二乙酯(DEAD)、液态酸催化剂,例如磺酸(例如十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸或多磷酸)或固态酸催化剂,例如 Amberlyst-15、Amberlyst-36、沸石、无机酸粘土或钨多磷酸的情况下,在大约 0 至大约 300℃,优选大约 50 至大约 250℃的温度下,通过使式 (I) 的前体与烷基化剂或芳基化剂反应,可以由式 (I) 的前体生成式 (II) 的化合物。

本发明的润滑油组合物含有主要量的具有润滑粘性的油和次要量的式 (II) 的烟炱分散化合物。优选地,本发明的润滑油组合物含有大约 0.005 至 15 质量%、优选大约 0.1 至大约 5 质量%、更优选大约 0.5 至大约 2 质量%的式 (II) 的化合物。

本发明中可用的具有润滑粘性的油可以选自天然润滑油、合成润滑油

和它们的混合物。该润滑油的粘度可以在轻馏分矿物油至重润滑油之间，例如汽油机油、矿物润滑油和重型柴油机油。通常，油的粘度在 100℃ 测量为大约 2 厘沱至大约 40 厘沱，尤其是大约 4 厘沱至大约 20 厘沱。

天然油包括动物油和植物油（例如蓖麻油、猪油）；煤油和加氢精制过的、溶剂处理过的或酸处理过的石蜡型、环烷型和混合石蜡-环烷型的矿物油。由煤或页岩生成的具有润滑粘性的油也可用作有效基油。

合成的润滑油包括烃油和卤素取代的烃油，例如聚合和互聚的烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)）；烷基苯（例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯）；多苯（例如联苯、三联苯、烷基化聚酚）；和烷基化二苯醚和烷基化苯硫醚，及其衍生物、类似物和同系物。还可以使用由费-托法合成烃通过气-液法生成的合成油，其常称作气-液基油或“GTL”基油。

环氧烷聚合物和互聚物，以及其末端羟基已经通过酯化、醚化等改性的衍生物构成了另一类已知的合成润滑油。它们的示例有：通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制得的聚氧化烯聚合物，和聚氧化烯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）；和它们的单和多羧酸酯，例如四甘醇的乙酸酯、混合的 C₃-C₈ 脂肪酸酯和 C₁₃ 含氧酸二酯。

另一类合适的合成润滑油包括二羧酸（例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和链烯基琥珀酸、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、链烯基丙二酸）与多种醇（例如丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇）的酯。这些酯的具体例子包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、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、癸二酸二廿烷酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯、和由一摩尔癸二酸与两摩尔四甘醇和两摩尔 2-乙基己酸反应形成的混合酯。

可用作合成油的酯还包括由 C_5 至 C_{12} 一元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、二季戊四醇和第三季戊四醇）制成的那些。

聚烷基硅油、聚芳基硅油、聚烷氧基硅油或聚芳氧基硅油和硅酸酯油之类的硅基油构成了另一类有用的合成润滑剂；这些油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四-(2-乙基己基)酯、硅酸四-(4-甲基-2-乙基己基)酯、硅酸四-(对叔丁基苯基)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（例如磷酸三对甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸的二乙酯）和聚合四氢呋喃。

具有润滑粘性的油可以含有 I 类、II 类或 III 类基础油料或上述基础油料的基油掺合物。优选地，具有润滑粘性的油是 II 类或 III 类基础油料或它们的混合物，或 I 类基础油料与 II 类和 III 类的一种或多种的混合物。优选地，主要量的具有润滑粘性的油是 II 类、III 类、IV 类或 V 类基础油料、或它们的混合物。基础油料或基础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。最优选地，基础油料或基础油料掺合物具有高于 90% 的饱和物含量。优选地，油或油掺合物具有低于 1 重量%、优选低于 0.6 重量%、最优选低于 0.4 重量% 的含硫量。

优选地，通过 Noack 挥发性试验（ASTM D 5880）测量的油或油掺合物的挥发性低于或等于 30%，优选低于或等于 25%，更优选低于或等于 20%，最优选低于或等于 16%。优选地，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。

本发明中基础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 月中的相同。所述出版物将基础油料分类如下：

a) 采用表 1 中所述的测试方法，I 类基础油料含有低于 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。

b) 采用表 1 中所述的测试方法，II 类基础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。

c) 采用表 1 中所述的测试方法, III 类基础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。

d) IV 类基础油料为聚 α 烯烃 (PAO)。

e) V 类基础油料包括 I、II、III 或 IV 类中没有包括的所有其它基础油料。

表 1 - 基础油料的分析方法

性质	测试方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

本发明的润滑油组合物可以进一步含有一种或多种无灰分散剂, 其加入润滑油中时可以有效地减少汽油机和柴油机在使用过程中的沉积物形成。本发明的组合物中可用的无灰分散剂包括含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, 这些分散剂含有接合到 (通常经桥连基接合) 聚合物骨架上的胺、醇、酰胺或酯极性残基。无灰分散剂可以例如选自长链烃取代的单羧酸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; 长链烃的硫代羧酸酯衍生物; 含有直接连接到其上的聚胺残基的长链脂族烃; 以及由长链取代酚与甲醛和聚亚烷基聚胺缩合生成的曼尼希缩合产物。

优选地, 无灰分散剂是数均分子量 (M_n) 高于或等于 4,000、例如 4,000 至 20,000 的“高分子量”分散剂。精确分子量范围取决于用于生成分散剂的聚合物类型、官能团的数量、和所用极性官能团的类型。例如,

对于聚异丁烯生成的分散剂，高分子量分散剂是用数均分子量为大约 1680 至大约 5600 的聚合物骨架形成的。常用的市售基于聚异丁烯的分散剂含有数均分子量为大约 900 至大约 2300、被马来酸酐 (MW = 98) 官能化并用分子量为大约 100 至大约 350 的聚胺衍生的聚异丁烯聚合物。通过在分散剂中加入多条聚合物链（这可以使用本领域已知的方法实现），也可以使用较低分子量的聚合物形成高分子量分散剂。

可以通过各种已知技术测定聚合物分子量，具体而言是 $\overline{M}_n$ 。一种常规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）。如果测定的是含胺分散剂（例如，PIBSA-聚胺或 PIBSA-PAM）的分子量，胺的存在可以使分散剂被柱吸附，从而导致不精确的分子量测定结果。熟悉 GPC 设备操作的人了解，使用混合溶剂系统（例如混有少量吡啶的四氢呋喃 (THF)，而非纯 THF）可以消除该问题。也可以通过用乙酸酐将胺封端并根据封端基团的数量校正分子量，从而解决该问题。另一种可用于测定分子量、特别是低分子聚合物的分子量的方法是蒸汽渗透压法（参看，例如 ASTM D3592）。

聚合物的聚合度 D_p 是：

$$D_p = \sum_i \frac{M_i \times \text{单体}i\text{的摩尔}\%}{100 \times \text{单体}i\text{的分子量}}$$

因此，对于两种单体的共聚物， D_p 的计算如下：

$$D_p = \frac{M_1 \times \text{单体}1\text{的摩尔}\%}{100 \times \text{单体}1\text{的分子量}} + \frac{M_2 \times \text{单体}2\text{的摩尔}\%}{100 \times \text{单体}2\text{的分子量}}$$

优选地，本发明中使用的聚合物骨架的聚合度至少为 30，通常是 30 至 165，更优选为 35 至 100。

本发明中使用的优选烃类或聚合物包括均聚物、互聚物或较低分子量的烃。一类可用聚合物包括乙烯和/或至少一种式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^1$ 的 C_3 至 C_{28} α -烯烃的聚合物, 其中 R^1 为含有 1 至 26 个碳原子的直链或支链烷基, 且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。本发明使用的这种聚合物中优选的一类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/或链内不饱和。优选的聚合物是乙烯与丙烯和乙烯与丁烯-1 的不饱和共聚物。本发明的互聚物含有次要量(例如 0.5 至 5 摩尔%)的 C_4 至 C_{18} 非共轭二烯共聚物。但是, 优选的是, 本发明的聚合物仅含有 α -烯烃均聚物、 α -烯烃共聚单体的互聚物和乙烯与 α -烯烃共聚单体的互聚物。本发明中所用的聚合物的摩尔乙烯含量优选为 20 至 80%, 更优选为 30 至 70%。当丙烯和/或丁烯-1 被用作与乙烯共聚的共聚单体时, 该共聚物的乙烯含量最优选在 45 至 65% 之间, 但也可以存在更高或更低的乙烯含量。

可以如下制备这些聚合物: 使 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, 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)和铝氧烷(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。后一类型的互聚物特征在于其结构式为 $\text{POLY-C(R}^1\text{)=CH}_2$, 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 烷基的链长根据所选用于聚合反应的共聚单体而改变。少量聚合物链可以含有端乙烯基不饱和，即 POLY-CH=CH_2 ，且一部分聚合物可以含有链内单不饱和，例如， $\text{POLY-CH=CH(R}^1\text{)}$ ，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。

另一类可用的聚合物是通过异丁烯、苯乙烯和类似物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 重量%、且异丁烯含量为大约 30 至大约 60 重量%的 C_4 精炼流在路易斯酸催化剂（例如三氯化铝或三氟化硼）的存在下聚合制得的聚异丁烯。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。在现有技术中，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 AlCl_3 或 BF_3 催化剂）轻易地获得，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性，其量为每条聚合物链大约一个沿该聚合物链分布的烯式双键。

如上所述，所用聚异丁烯聚合物通常基于大约 900 至 2,300 的烃链。制造聚异丁烯的方法是已知的。可以通过下述卤化（例如，氯化）、热“烯”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。

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；和 GB-A-1,440,219 中公开了使聚合的烃类与不饱和的羧酸、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。该聚合物或烃可以如下被可生成羧酸的残基（优选酸或酸酐）官能化：在使官能化残基或官能化剂（即酸、酸酐、酯残基等）加成到聚合物或烃链上（主要在碳-碳不饱和位置，也称为烯式不饱和位置）的条件下，用卤素辅助的官能化（例如，氯化）法或热“烯”反应使聚合物或烃反应。

当使用存在催化剂（例如过氧化物）的自由基接枝法时，沿聚合物链

随机进行官能化。可以如下实现选择性官能化：在 60 至 250℃、优选 110 至 160℃、例如 120 至 140℃下使氯或溴通过聚合物大约 0.5 至 10 小时，优选 1 至 7 小时，从而将不饱和 α -烯烃聚合物卤化（例如氯化或溴化）至大约 1 至 8 重量%、优选 3 至 7 重量%的氯或溴。然后使卤化聚合物或烃（下文称作骨架）与充足的能够在骨架中加入官能化残基的单不饱和反应剂（例如单不饱和羧酸反应剂）在 100 至 250℃、通常大约 180℃至 235℃下反应 0.5 至 10 小时，例如 3 至 8 小时，使得所得产物的每摩尔卤化骨架含有所需摩尔数的单不饱和羧酸反应剂。或者，可以在向热材料中加入氯的同时，将骨架与单不饱和羧酸反应剂混合并加热。

可以采用上述三种方法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-碳不饱和位置处、或随机地沿聚合物链将烃或聚合物骨架官能化。

用于使骨架官能化的优选单不饱和反应剂包括单羧酸和二羧酸材料，即酸、酸酐或残基材料，包括 (i) 单不饱和 C_4 至 C_{10} 二羧酸，其中 (a) 羧基是相邻的 (vicinyl, 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} 单羧酸，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。单不饱和羧酸反应剂，优选马来酸酐的用量通常为与聚合物或烃重量的大约 0.01 至大约 20 重量%，优选 0.5 至 10 重量%。

尽管氯化通常有助于提高原料烯烃聚合物与单不饱和官能化反应剂的

反应性，但对于本发明中打算使用的聚合物或烃类，特别是具有高端键含量和反应性的优选聚合物或烃类，不是必须进行氯化。因此，优选地，使骨架和单不饱和官能化反应剂（例如羧酸反应剂）在升高的温度下接触以产生初始热“烯”反应。烯反应是已知的。

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，将溶液或固体形式的聚合物用上述的单不饱和羧酸反应剂接枝。当在溶液中进行时，接枝在大约 100 至 260℃、优选 120 至 240℃ 的升高的温度下进行。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 重量%、优选 5 至 30 重量% 的聚合物的矿物润滑油溶液中实现。

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、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，上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类。

然后用亲核反应剂，例如胺、氨基醇、醇、金属化合物或它们的混合物使官能化的油溶性聚合烃骨架进一步衍生，以形成相应的衍生物。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个其它胺或其它反应性或极性基团。这些胺可以是烷基胺或可以主要是烷基胺，其中烷基包括其它基团，例如羟基、烷氧基、酰胺基、腈、咪唑啉基团等。特别有用的胺化合物包括单胺和多胺，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和多氧化烯多胺，其每分子含有大约 1 至 12 个、例如 3 至 12 个、优选 3 至 9 个氮原子。可以有利地使用胺化合物的混合物，例如通过亚烷基二卤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-丙二胺和二-(1,2-亚丙基)三胺。

其它可用的胺化合物包括：脂环族二胺，例如1,4-二(氨基甲基)环己烷，和杂环氮化合物，例如咪唑啉。另一类可用的胺是如美国专利4,857,217；4,956,107；4,963,275；和5,229,022中公开的聚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UK 989,409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EP-A-208,560中所述的常规技术使官能化聚合物与胺化合物反应。

还可以用羟基化合物（例如一元醇或多元醇）或用芳族化合物（例如苯酚和萘酚）使官能化的油溶性聚合烃骨架衍生。优选的多元醇包括其亚烷基含有2至8个碳原子的亚烷基二醇。其它可用的多元醇包括甘油、甘油的单油酸酯、甘油的单硬脂酸酯、甘油的单甲醚、季戊四醇、二季戊四醇，和它们的混合物。也可以由不饱和醇（例如烯丙醇、肉桂醇、炔丙醇、1-环己-3-醇和油醇）生成酯分散剂。能够产生无灰分散剂的其它类型的醇包括醚-醇，包括氧化烯和氧化亚芳基。这些醚-醇的例子是含有最多150个氧化烯基团的醚-醇，其中亚烷基基团含有1至8个碳原子。酯分散剂可以是琥珀酸的二酯或酸性酯，即部分酯化的琥珀酸，以及部分酯化的多元醇或酚，即含有自由醇或酚式羟基的酯。可以通过例如美国专利3,381,022中所述的一些已知方法中的任何一种制备酯分散剂。

优选的分散剂包括聚胺衍生的聚 α -烯烃分散剂，特别是乙烯/丁烯 α -烯烃和基于聚异丁烯的分散剂。特别优选的是由被琥珀酸酐基团取代并与多亚乙基胺（例如聚乙二胺、四亚乙基五胺）；或聚氧化烯多胺（例如聚氧丙烯二胺、三羟甲基氨基甲烷）；羟基化合物（例如季戊四醇）；和它们的组合反应的聚异丁烯而生成的无灰分散剂。一种特别优选的分散剂组

合是(A)聚异丁烯被琥珀酸酐基团取代,并与(B)羟基化合物(例如季戊四醇)、或(C)聚氧化烯多胺(例如聚氧丙烯二胺)或(D)聚亚烷基二胺(例如聚乙二胺和四亚乙基五胺)反应,其中每摩尔(A)使用大约0.3至大约2摩尔(B)、(C)和/或(D)。另一优选的分散剂组合包括如美国专利3,632,511中所述的(A)聚异丁烯琥珀酸酐与(B)聚亚烷基多胺(例如四亚乙基五胺)和(C)多元醇或多羟基取代的脂族伯胺(例如季戊四醇或三羟甲基氨基甲烷)的组合。

另一类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中所公开,这些产物是通过将大约1摩尔烷基取代的单羟基苯或多羟基苯与大约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摩尔聚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的和/或衍生的烯烃聚合物的例子。

分散剂可以通过各种常规后处理法(如美国专利3,087,936和3,254,025中大致公开的硼酸化)进一步后处理。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硼酸化,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。可用的分散剂含有大约0.05至大约2.0质量%、例如大约0.05至大约0.7质量%的硼。在产物中作为脱水的硼酸聚合物(主要是 $(\text{HBO}_2)_3$)出现的硼被认为以胺盐形式(例如二酰亚胺的偏硼酸盐)连接到分散剂酰亚胺和二酰亚胺上。硼化可以如下进行:在酰基氮化合物中加入大约0.5至4质量%、例如大约1至大约3质量%(基于酰基氮化合物的质量)的硼化合物(优选硼酸,通常是浆料形式),并在大约135℃至大约190℃、例如140℃至170℃下搅拌加热大约1至大约5小时,然后进行氮汽提。或者,在二羧酸材料和胺的热反应混合物中加入硼酸,同时去除水,由此进行硼处理。还可以使用本领域公知的其它后反应法。

分散剂可以通过与所谓“封端剂”的反应来进一步后处理。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密封的不利影响。已知许多封端剂和方法。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与乙酰乙酸烷基酯(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与甲酸的反应。在美国专利 4,663,064(羧基乙酸); 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); 5,328,622(单环氧化物); 5,026,495、5,085,788、5,259,906、5,407,591(聚(例如二)-环氧化物)和 4,686,054(马来酸酐或琥珀酸酐)中描述了含氮分散剂与其它合适的封端剂的反应产物。前述列举不是穷尽的,本领域技术人员知道将含氮分散剂封端的其它方法。

为了充分控制活塞沉积物,含氮分散剂的加入量可使得润滑油组合物含有大约 0.03 质量%至大约 0.15 质量%、优选大约 0.07 至大约 0.12 质量%的氮。

可以在本发明的组合物中加入其它添加剂以便达到特定要求。润滑油组合物中可以包含的添加剂的例子是清洁剂、金属锈抑制剂、粘度指数改进剂、缓蚀剂、氧化抑制剂、摩擦改性剂、其它分散剂、防沫剂、抗磨剂和倾点下降剂。其中一些将在下文进行更详细的论述。

含金属或形成灰分的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和长疏水尾,极性头包括酸性有机化合物的金属盐。这些盐可以含有基本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,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)胶束的最

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。

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 TBN 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二者）的混合物。

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。磺酸烷芳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。

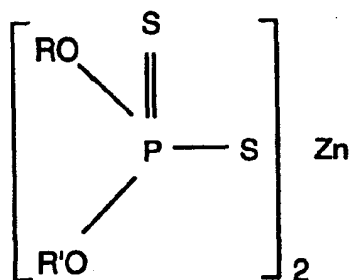
可以用金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和醚中和油溶性磺酸盐或烷芳基磺酸。根据最终产品所需的 TBN 来选择金属化合物的量，但通常为化学计算所需量的大约 100 至 220 质量%（优选至少 125 质量%）。

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。

经常使用二烷基二硫代磷酸金属盐作抗磨损剂和抗氧化剂。所述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 重量

%。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，商业添加剂通常含有过量的锌。

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：



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，并包括例如烷基、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因此可以包括二烷基二硫代磷酸锌。当与磷含量占组合物总质量的大约 0.02 至大约 0.12 质量%（例如大约 0.03 至大约 0.10 质量%，或大约 0.05 至大约 0.08 质量%）的润滑油组合物一起使用时，本发明特别有效。在一个优选具体实施方式中，本发明的润滑

油组合物含有主要（例如超过 50 摩尔%，例如超过 60 摩尔%）由仲醇生成的二硫代磷酸二烷基锌。

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酸酯的碱土金属盐、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、磷脂、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。

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。这些胺可以含有两个以上的芳族基。含有总共至少三个芳族基、其中两个芳族基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团的芳胺。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。

常常结合使用多种抗氧化剂。在一个优选具体实施方式中，本发明的润滑油组合物含有大约 0.1 至大约 1.2 质量%的胺类（aminic）抗氧化剂和大约 0.1 至大约 3 质量%的酚类抗氧化剂。在另一优选具体实施方式中，本发明的润滑油组合物含有大约 0.1 至大约 1.2 质量%的胺类（aminic）抗氧化剂、大约 0.10 至大约 3 质量%的酚类抗氧化剂和钼化合物，钼化合物的量为能够为润滑油组合物提供大约 10 至大约 1000ppm 的钼。

合适的粘度改进剂的典型例子是聚异丁烯、乙烯与丙烯的共聚物、聚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不饱和二羧酸与乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的互聚物、苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯和异戊二烯/丁二烯的部分氢化的共聚物、以及丁二烯和异戊二烯的部分氢化的均聚物。

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级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二醇酯；噁唑啉化合物；烷氧基化烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺，例如乙氧基化的牛油脂胺和乙氧基化的牛油脂醚胺。

其它已知的摩擦改性剂包括油溶性有机钼化合物。这些有机钼摩擦改性剂还为润滑油组合物提供抗氧化和抗磨性能。这些油溶性有机钼化合物的例子包括二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代亚膦酸盐、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。

此外，钼化合物可以是酸性钼化合物。这些化合物会与如 ASTM 试验 D-664 或 D-2896 滴定程序所测的碱性氮化合物反应，并通常是六价的。它们包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其它碱金属钼酸盐和其它钼盐，例如钼酸氢钠、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。

可以在本发明的组合物中使用的钼化合物包括下式的有机钼化合物：



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。

可以在本发明的组合物中使用的另一组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，该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 选自水、胺、醇、膦和醚之类的中性给电子化合物，z 为 0 至 5，并包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中应该存在至少 21 个总的碳原子，例如至少 25、至少 30、或至少 35 个碳原子。

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。粘度指数改性剂分散剂的例子包括胺（例如多胺）与烃基取代的单羧酸或二

羧酸的反应产物，其中烃基取代基包括长度足以对化合物产生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，乙烯基醇或 C_3 至 C_{10} 不饱和单羧酸或 C_4 至 C_{10} 二羧酸的 C_4 至 C_{24} 不饱和酯与含有 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} 单羧酸或二羧酸的聚合物；或乙烯与 C_3 至 C_{20} 烯烃聚合，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、羟胺或醇反应来进一步反应而得的聚合物。

倾点下降剂，也称作润滑油流动改进剂 (LOFI)，降低了流体流动或可以倾倒时的最低温度。这类添加剂是已知的。典型的提高流体的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（例如硅油或聚二甲基硅氧烷）提供泡沫控制。

一些上述添加剂可以提供多种作用；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，本文不需要进一步详细阐述。

在一个优选具体实施方式中，除式 (II) 的化合物外，本发明的润滑油组合物进一步含有高分子量聚合物，包括 (i) 氢化的聚(单乙烯基芳烃)和聚(共轭二烯)的共聚物，其中氢化的聚(单乙烯基芳烃)片段构成该共聚物的至少大约 20 重量%；(ii) 含有烷基或芳基胺、或酰胺基团、含氮杂环基团或酯键的烯烃共聚物；和/或 (iii) 含有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物衍生物。

氢化的聚(单乙烯基芳烃)和聚(共轭二烯)的共聚物——其中氢化的聚(单乙烯基芳烃)片段构成该共聚物的至少大约 20 mass% (下文称作“聚合物 (i)”)，是已知的粘度改进剂，并可作为例如 SV151 (Infineum USA L.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。

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、间戊二烯、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。

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。

优选地，聚(共轭二烯)嵌段被部分或完全氢化。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。

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。

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。

可以使用与二价偶联剂的后续聚合或反应来形成线性聚合物。还已知偶联剂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）的聚合就地形成以，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。

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键）的烯烃共聚物（OCP）（下文称作“聚

合物(ii)”)。这些聚合物传统上已经用作润滑油组合物中的多功能分散剂粘度改进剂。烯烃共聚物可以含有烯烃单体的任何组合,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,乙烯和更高级的 α -烯烃(例如丙烯)的共聚物通常包括其它可聚合单体。典型的这些其它单体是非共轭二烯,例如下列非限制性例子:

- a. 直链二烯,例如1,4-己二烯和1,6-辛二烯;
- 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;
- 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;
- 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-丙烯-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。

在常用的非共轭二烯中,含有拉紧的环中双键的至少一个的二烯是优选的。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(基于重量)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重量%乙烯,更优选大约50至大约70重量%乙烯。

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。

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 $R-N-R'R''$ ，其中 R 、 R' 和 R'' 独立地为烷基、芳基或 H 。同样适合的是式 $R-R'-NH-R''-R$ 的芳胺，其中 R' 和 R'' 是芳族基， R 各自是烷基。最常用的形成多官能 OCP 粘度改进剂的方法包括将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将官能化聚合物衍生，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 OCP 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，可购自 Afton Corporation 的 HITEC 5777 和 PA1160，Dutch Staaten Minen 的产品）。

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 重量% 乙烯且数均分子量为 10,000 至 20,000 的低乙烯烯烃共聚物。

本发明的实践中可用的第三类“高分子量”聚合物是含有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯的共聚物衍生物（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功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功能分散剂/LOFIs。这些聚合物可以作为例如 ACRYLOID 954（RohMax USA Inc. 的产品）购得。可用于制造聚合物（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，可以通过亚乙基氰醇的酸性水解和脱水、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。

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、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 至 600,000。

为了向丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯提供分散基团，可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使其含有适合接枝的位置，然后通过将含胺的单体聚合而将含胺的分支接枝到主链上。

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；含有可聚合烯键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，例如烯丙胺。

优选的聚合物 (iii) 材料包括由醇混合物制成的含有 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。

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、由醇混合物制成的含有 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。

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 重量 %、更优选大约 0.2 至大约 1 重量 %、最优选大约 0.3 至大约 0.8 重量 % 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 重量%、优选大约 0.0002 至大约 0.01 重量%、最优选大约 0.0003 至大约 0.008 重量%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 LOFI。例如, 可以用下述润滑油组合物润滑本发明的重型柴油机: 其中高分子量聚合物是含有大约 10 至大约 90 重量%氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物和大约 10 至大约 90 重量%非官能化 OCP 的混合物。

在本发明中, 可能有必要包含一种保持掺合物粘度稳定性的添加剂。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前文公开的用于制备无灰分散剂的单羧酸或二羧酸或酸酐反应被官能化的长链烃。

当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时, 每种添加剂通常以能够使该添加剂提供其所需功能的量掺入基油中。

当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时, 每种添加剂通常以能够使该添加剂提供其所需功能的量掺入基油中。在用于曲轴箱润滑剂中时, 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表示的。

表 II

添加剂	质量% (宽范围的)	质量% (优选的)
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	0.01-3
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
基础油料	余量	余量

本发明的完全配好的润滑油组合物优选具有低于大约 0.4 质量%、更优选低于大约 0.35 质量%、更优选低于大约 0.03 质量%、例如低于大约 0.15 质量%的硫含量。优选地，完全配好的润滑油组合物（具有润滑粘性的油加上所有添加剂）的 Noack 挥发性不超过 13，例如不超过 12，优选不超过 10。本发明的完全配好的润滑油组合物优选含有不超过 1200ppm、例如不超过 1000ppm 的磷，或不超过 800 ppm 的磷。本发明的完全配好的润滑油组合物优选具有大约 1.0 质量%或更低的硫酸盐灰分（SASH）含量。

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（浓缩物有时称作整装添加剂组），由此可以在油中同时加入数种添加剂以形成润滑油组合物。用于制备本发明的润滑油组合物的浓缩物可以，例如，含有大约 0.15 至大约 20 质量%的式（II）的化合物；大约 10 至大约 40 质量%的含氮分散剂；大约 2 至大约 20 质量%的胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、钼化合物或它们的混合物；大约 5 至 40 质量%的清洁剂；和大约 2 至大约 20 质量%的金属二烷基二硫代磷酸盐。

最终组合物可以使用 5 至 25 质量%、优选 5 至 18 质量%、通常 10 至 15 质量%的浓缩物，剩余的为具有润滑粘性的油和粘度改进剂。

此处所示的所有重量百分比（除非另行指出）都是基于添加剂的活性成分（A.I.）含量，和/或基于任何整装添加剂的总重量，或基于作为各种添加剂的 A.I.重量加上油或稀释剂总重量的总和的配制物。

参照下列实施例进一步理解本发明，其中除非另行指出，所有的份数都是重量份数。

实施例

合成例 1

式 (II) 的化合物的制备

步骤 1 - 2-(2-萘氧基)乙醇的制备

在配有机械搅拌器、冷凝器/迪安-斯达克榻分水器和氮气入口的两升树脂锅中加入 2-萘酚 (600 克, 4.16 摩尔)、碳酸亚乙酯 (372 克, 4.22 摩尔) 和二甲苯 (200 克), 并将该混合物在氮气下加热至 90℃。加入含水氢氧化钠 (50 质量%, 3.0 克) 并于 165℃ 共沸蒸馏以去除水。将反应混合物在 165℃ 保持 2 小时。随着反应进行, 释放 CO₂, 当 CO₂ 停止释放时, 确定反应接近完成。收集产物并在冷却至室温的同时凝固。通过 FT-IR 和 HPLC 证实反应完成。通过 ¹H 和 ¹³C-NMR 确认 2-(2-萘氧基)乙醇产物的结构。

步骤 2 - 2-(2-萘氧基)乙醇的低聚

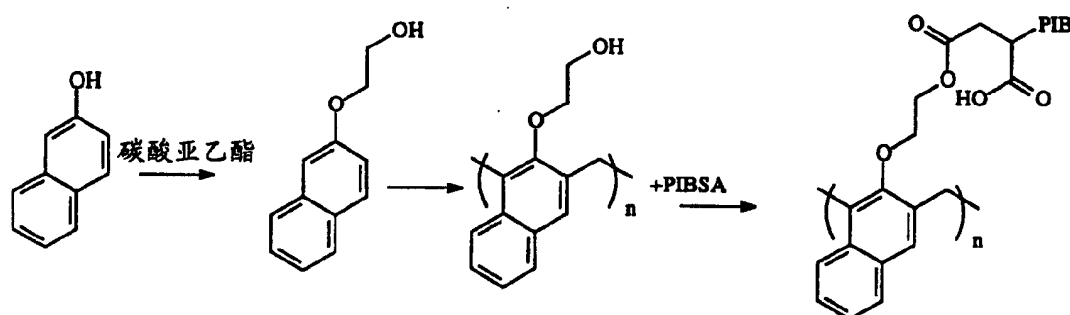
在配有机械搅拌器、冷凝器/迪安-斯达克榻分水器和氮气入口的两升树脂锅中加入来自步骤 1 的 2-(2-萘氧基)乙醇、甲苯 (200 克)、SA 117 (60.0 克), 并将该混合物在氮气下加热至 70℃。在 70-80℃ 用 15 分钟加入低聚甲醛, 并加热至 90℃, 使在该温度保持 30 分钟至 1 小时。经过 2-3 小时, 温度逐渐升至 110℃ 至 120℃, 并通过共沸蒸馏去除水 (75-83 毫升)。收集聚合物并在冷却至室温的同时凝固。使用聚苯乙烯标准品 (用洗脱体积的 2-(2-萘氧基)乙醇作为内标进行校正) 通过 GPC 测定 $\overline{M}_n$ 。使用 THF 作洗脱液。 ($\overline{M}_n$ 为 1000 道尔顿)。 ¹H 和 ¹³C NMR 确认其结构。FDMS 和 MALDI-TOF 表明该产物含有式 (I) 的亚甲基连接的 2-(2-萘氧基)乙醇低聚物的混合物, 其含有 2 至 24 个 2-(2-萘氧基)乙醇单元 (m 是 1 至 23)。

步骤 3 - 亚己基连接的 2-(2-萘氧基)乙醇低聚物与酰化剂 (PIBSA) 的反应

在配有机械搅拌器、冷凝器/迪安-斯达克榻分水器、氮气入口和附加漏斗的五升树脂锅中加入来自步骤 2 的聚(2-(2-萘氧基)乙醇)-co-甲醛、甲

苯 (200 克), 并将该混合物在氮气下加热至 120℃。将聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA M_n 为 450, 2,500 克) 逐份加入 (大约 250 克每份, 以 30 分钟为间隔), 并使温度在 120℃ 保持 2 小时, 然后再在氮气吹扫下加热至 140℃ 达 2 小时以汽提出所有溶剂至恒重。加入基油 (AMEXOM 100N, 1100 克), 并在室温下收集产物。GPC 和 FT-IR 确认所需结构。

代表上述合成的反应方案如下:



性能实施例 1

在炭黑试验台试验 (CBBT) 中测定式 (II) 的化合物的烟炱分散性能。在 CBBT 中, 通过将成品油样品与量渐增的炭黑混合, 将样品在 90℃ 搅拌过夜, 并使用旋转粘度计评测样品的粘度和指数, 从而评测成品油样品使炭黑分散的能力。改变旋转粘度计的剪切速率最高达 300 秒⁻¹, 并获得剪切与粘度对数的关系图。如果粘度是 Newtonian, 该图的斜率 (指数) 接近单位斜率, 表明烟炱仍然很好地分散。如果该指数明显低于单位斜率, 就存在剪切稀化, 这表明很差的烟炱分散性。

制备代表商业上完全配好的 “PC-9” 重型柴油机 (HDD) 曲轴箱润滑剂的对照样品。对照样品 (对比例 1) 含有主要量的具有润滑粘性的油、粘度改进剂和整装添加剂, 该整装添加剂包括高分子量分散剂、高碱性清洁剂和抗磨剂 (ZDDP)、无灰抗氧化剂和流动改进剂 (LOFI)。高分子量分散剂的加入量使得完全配好的润滑剂具有大约 0.09 质量% 的含氮量。通过在对照样品中加入 2 质量% 的合成例 1 的化合物, 制备代表本发明的

样品（发明 1）。按照上述方式评测新制样品和含有 8 和 12%炭黑的样品。这些样品的指数和粘度（单位为 cP）分别列示在下表 III 和 IV 中：

表 III-指数

质量%炭黑	对比例 1	发明 1
0	0.99	0.99
8	0.15	0.97
12	TVTM*	0.85

表 IV-粘度（cP）

质量%炭黑	对比例 1	发明 1
0	13.5	15.0
8	172.6	41.2
12	TVTM*	85.5

*太粘而难以测量

如上述数据所示，配好的含有式（II）的化合物的润滑剂与常规润滑剂相比，提供了改进的存在炭黑时的指数和粘度。

已知润滑油组合物中的氮对常规含氟弹性体发动机密封具有不利影响。已经发现，在同时含有含氮分散剂的润滑剂中加入式（II）的化合物修正了这些不利影响。为了证明这一效果，使用 AK6 密封材料 Daimler Chrysler Seals Test VDA 675301 在 Daimler-Chrysler (Mercedes Benz) 密封试验中（“闭杯”，7 天）比较对比例 1 和发明 1。AK6 是 Viton™材料，车辆发动机密封中常用的含氟弹性体材料。比较结果如表 V 所示：

表 V- 密封对比试验

性能	单位	合格	对比例 1	发明 1
拉伸强度	%变化	-50 最大	-33	-17

伸长率	%变化	-55	-35	-14
硬度	%变化	-5.0 至+5.0	0	1
体积	%变化	0 至+5	0.4	0.4

在试验完结时，含氟弹性体密封材料拉伸强度的变化减小了，这表明加入式 II 的化合物提高了密封适应性。

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。本文和所附权利要求中对含有、包含或基本包含多种指定组分的组合物的描述被认为也包括将所述多种指定组分混合而形成的组合物。已经在前面的说明书中描述了本发明的原理、优选具体实施方式和操作模式。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举例说明而非限制。本领域技术人员可以在不背离本发明实质的情况下进行变动。