



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104862031 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201510087022. 0

(22) 申请日 2015. 02. 25

(30) 优先权数据

14/190130 2014. 02. 26 US

(73) 专利权人 雅富顿化学公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 K. 杨 W.Y. 琳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周李军 杨思捷

(51) Int. Cl.

C10M 161/00(2006. 01)

C10M 169/04(2006. 01)

F02B 77/04(2006. 01)

C10N 40/25(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102300967 A, 2011. 12. 28,

CN 102300970 A, 2011. 12. 28,

US 20130040866 A1, 2013. 02. 14,

审查员 田媛

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

具有改进的活塞沉积物控制和乳液稳定性的
润滑油组合物及其添加剂

(57) 摘要

润滑剂添加剂组合物、用于降低发动机沉积物形成的方法和用于改进润滑剂组合物的乳液稳定性的方法。所述润滑剂添加剂组合物包含 (a) 向润滑剂组合物贡献约 20 至不大于 300ppm 重量钼的有机钼化合物, 基于含有添加剂组合物的润滑剂组合物的总重量 ; (b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂 ; 和 (c) (i) 烃基 - 二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和 (iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物。烃基 - 二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于 1800 道尔顿, 通过凝胶渗透色谱法测定。(b) 与 (c) 的重量比在约 1:1 至约 4:1 范围。

1. 一种润滑剂添加剂组合物,所述组合物包含:
 - (a) 向润滑剂组合物贡献20至不大于300 ppm重量钼的有机钼化合物,基于含有添加剂组合物的润滑剂组合物的总重量;
 - (b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和
 - (c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物,其中烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定,其中(b)与(c)的重量比在1:1至4:1范围并且(b)和(c)的量为0.5-5重量%,基于含有添加剂组合物的润滑剂组合物的总重量。
2. 权利要求1的添加剂组合物,其中组分(iii)包含1,8-萘二甲酸酐。
3. 权利要求1的添加剂组合物,其中组分(b)的烃基取代基衍生自数均分子量在1000-1600道尔顿范围的聚烯烃,通过凝胶渗透色谱法测定。
4. 权利要求1的添加剂组合物,其中每摩尔组分(ii)有0.25-1.5摩尔的稠合芳族化合物反应。
5. 权利要求1的添加剂组合物,其中组分(i)包含聚异丁烯基琥珀酸或酸酐。
6. 权利要求5的添加剂组合物,其中组分(i)包含聚异丁烯基琥珀酸或酸酐,组分(iii)包含1,8-萘二甲酸酐,并且组分(iv)包含马来酸酐。
7. 权利要求6的添加剂组合物,其中聚异丁烯基衍生自具有大于50摩尔%末端亚乙烯基含量的聚异丁烯。
8. 权利要求1的添加剂组合物,其中每摩尔组分(ii)有0.25-1.5摩尔的组分(iv)反应。
9. 一种润滑剂组合物,所述组合物包含权利要求1的添加剂组合物。
10. 权利要求9的润滑剂组合物,所述组合物还包含一种或多种选自以下的成员:洗涤剂、非金属摩擦改性剂、抗氧化剂、防锈剂、粘度指数改进剂、乳化剂、去乳化剂、缓蚀剂、抗磨剂、金属二烷基二硫代磷酸酯、无灰胺磷酸酯、消泡剂和倾点下降剂。
11. 权利要求9的润滑剂组合物,所述组合物还包含油溶性含钛添加剂。
12. 在发动机中控制活塞沉积的方法,所述方法包括使用润滑剂组合物润滑发动机,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘度的基础油和润滑剂添加剂组合物,所述润滑剂添加剂组合物包含:
 - (a) 向所述润滑剂组合物贡献20至不大于300 ppm重量的钼的有机钼化合物,基于所述润滑剂组合物的总重量;
 - (b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和
 - (c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物,其中烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定,其中(b)与(c)的重量比在1:1至4:1范围并且(b)和(c)的量为0.5-5重量%,基于润滑剂组合物的总重量。
13. 权利要求12的方法,其中组分(b)的烃基取代基衍生自数均分子量在1000-1600道尔顿范围的聚烯烃,通过凝胶渗透色谱法测定。
14. 权利要求12的方法,其中组分(c)(iii)包含1,8-萘二甲酸酐。
15. 权利要求12的方法,其中组分(c)(i)包含马来酸酐。
16. 权利要求12的方法,其中组分(c)(i)包含聚异丁烯基琥珀酸或酸酐,并且组分(c)

(ii)包含含有3-5个氮原子的多元胺。

17.权利要求12的方法,其中与组分(c)(i)和(c)(ii)反应的组分(c)(iii)的摩尔比在0.25-1.5范围,并且与组分(c)(i)和(c)(ii)反应的组分(c)(iv)的摩尔比在0.25-1.5范围。

18.权利要求12的方法,其中所述润滑剂组合物还包含一种或多种选自以下的成员:洗涤剂、分散剂、摩擦改性剂、抗氧化剂、防锈剂、粘度指数改进剂、乳化剂、去乳化剂、缓蚀剂、抗磨剂、金属二烷基二硫代磷酸酯、无灰胺磷酸酯、消泡剂和倾点下降剂。

19.权利要求12的方法,其中所述润滑剂组合物还包含油溶性含钛添加剂。

20.一种用于保持发动机润滑剂组合物的乳液稳定性的方法,所述方法包括使用润滑剂组合物润滑发动机,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘度的基础油和润滑剂添加剂组合物,所述润滑剂添加剂组合物包含:

(a) 向所述润滑剂组合物贡献20至不大于300 ppm重量的钼的有机钼化合物,基于所述润滑剂组合物的总重量;

(b) 硼化的烷基取代琥珀酰亚胺分散剂;和

(c)(i) 烷基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物,其中烷基-二羧酸或酸酐的烷基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定,其中(b)与(c)的重量比在1:1至4:1范围并且(b)和(c)的量为0.5-5重量%,基于润滑剂组合物的总重量。

21.权利要求20的方法,其中组分(c)(i)的烷基包含衍生自具有大于50摩尔%末端亚乙烯基含量的聚异丁烯的聚异丁烯基。

具有改进的活塞沉积物控制和乳液稳定性的润滑油组合物及其添加剂

技术领域

[0001] 本公开涉及润滑剂组合物,特别是用于改进发动机润滑剂组合物的沉积物控制特性和/或乳液稳定性性质的添加剂。

[0002] 背景和概述

[0003] 用于发动机油应用的润滑油组合物通常必须满足行业和/或初始设备制造商(OEM)认定的规范中规定的某些性能要求。通常,发动机油必须提供足够水平的氧化和磨损保护、淤渣和沉积物形成控制、燃料经济性益处、与密封材料的相容性以及润滑和适用性必要的其它期望的物理和流变学特性,通过各种标准化的发动机和工作台测试测定。例如,ASTM Sequence IIIG测试为在ILSAC GF-4/API SM、ILSAC GF-5/API SN和GM dexos1™规范中所需的发动机测试之一,其最小称重的活塞沉积物(WPD)洁净度指标等级分别为3.5、4.0和4.5。因此,持续改进WPD性能可能是发动机润滑油达到未来规范的许多期望的特性之一。类似地,对发动机油的增强的燃料经济性性能的期望可能需要提高摩擦改性剂使用水平,已知摩擦改性剂对润滑剂组合物保持稳定的乳液的能力具有负面影响,通过在ASTM D7563乳液保留测试中将水和E85燃料混合而测定。

[0004] 因此,仍需要改进的润滑剂添加剂组合物,其可提供改进的活塞沉积物控制以及改进的乳液稳定性并且适用于满足或超过目前提出的和将来的润滑剂性能标准。

[0005] 关于前述,本公开的实施方案提供一种润滑剂添加剂组合物、用于降低发动机沉积物形成的方法和用于改进润滑剂组合物的乳液稳定性的方法。所述润滑剂添加剂组合物包含(a) 对润滑剂组合物贡献约50-约300 ppm重量钼的有机钼化合物,基于含有添加剂组合物的润滑剂组合物的总重量;(b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和(c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物。烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定。(b)与(c)的重量比在约1:1至约4:1范围。

[0006] 本公开的另一实施方案提供一种用于在发动机中控制活塞沉积的方法。所述方法包括使用润滑剂组合物润滑发动机,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘度的基础油和添加剂组合物,所述润滑剂添加剂组合物包含:(a) 对润滑剂组合物贡献约50-约300 ppm重量钼的有机钼化合物,基于润滑剂组合物的总重量;(b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和(c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物。烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定。(b)与(c)的重量比在约1:1至约4:1范围。

[0007] 本公开的另一实施方案提供一种用于保持发动机润滑剂组合物的乳液稳定性的方法。所述方法包括使用润滑剂组合物润滑发动机,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘度的基础油和润滑剂添加剂组合物,所述润滑剂添加剂组合物含有:(a) 对润滑剂组合物贡献约50-约300 ppm重量钼的有机钼化合物,基于润滑剂组合物的总重量;(b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和(c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基

的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物。烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定。(b)与(c)的重量比在约1:1至约4:1范围。

[0008] 使用所公开的实施方案的分散剂添加剂组合物的意想不到的优点在于,组合物不仅提供改进的发动机沉积物控制,其还能增加含有金属的摩擦改性剂,而不会不利地影响润滑剂组合物的乳液稳定性。

[0009] 为了澄清本文使用的某些术语的含义,提供术语的以下定义。

[0010] 本文使用的术语“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”和“润滑剂”认为是同义的完全可互换的术语,指包含主要量的基础油加上次要量的添加剂组合物的成品润滑产物。

[0011] 本文使用的术语“添加剂包”、“添加剂浓缩物”和“添加剂组合物”认为是同义的完全可互换的术语,指润滑组合物排除主要量的基础油原料混合物的部分。

[0012] 本文使用的术语“烃基取代基”或“烃基”以其通常的含义使用,其为本领域技术人员公知的。具体地,其指具有与分子的其余部分直接连接的碳原子并且主要具有烃特性的基团。烃基的实例包括:

[0013] (1) 烃取代基,也就是,脂族(例如,烷基或烯基)、脂环族(例如,环烷基,环烯基)取代基和芳族取代、脂族取代和脂环族取代的芳族取代基以及其中通过分子的另一部分完成环的环状取代基(例如,两个取代基共同形成脂环族基团);

[0014] (2) 取代的烃取代基,也就是,在本发明的情境下,含有非烃基团的取代基不改变主要的烃取代基(例如,卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和硫氧基);

[0015] (3) 杂取代基,也就是,在本发明的情境下,取代基虽然具有主要的烃特性,但在原本由碳原子组成的环或链中含有碳以外的原子。杂原子包括硫、氧、氮,并且包括取代基,例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。通常,对于烃基中的每十个碳原子,存在不多于两个(例如,不多于一个)非烃取代基;通常,在烃基中没有非烃取代基。

[0016] 除非另外明确说明,否则本文使用的术语“重量%”指引用的组分占整个组合物的重量的百分数。

[0017] 本文使用的术语“油溶性”或“可分散的”可以但不必然指示所述化合物或添加剂可溶、可溶解、可混溶或者能够以所有比例悬浮于油中。然而,前述术语不意味着它们例如可溶或稳定地可分散于油中,至足以在采用油的环境中发挥预期效果的程度。此外,如果期望,另外掺入其它添加剂还可允许掺入较高水平的特定添加剂。

[0018] 可通过向适当的基础油制剂中加入一种或多种添加剂来配制本公开的润滑油、发动机润滑油和/或曲轴箱润滑油,如以下详述。添加剂可按添加剂包(或浓缩物)形式与基础油组合,或者,可与基础油单个组合。完全配制的润滑剂、发动机润滑剂和/或曲轴箱润滑剂可呈现改进的性能性质,基于加入的添加剂和它们的相应比例。

[0019] 本发明包含以下方面:

[0020] 1. 一种润滑剂添加剂组合物,所述组合物包含:

[0021] (a) 向润滑剂组合物贡献约20至不大于300 ppm重量钼的有机钼化合物,基于含有添加剂组合物的润滑剂组合物的总重量;

- [0022] (b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和
- [0023] (c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物,其中烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定;
- [0024] 其中(b)与(c)的重量比在约1:1至约4:1范围。
- [0025] 2. 方面1的添加剂组合物,其中组分(iii)包含1,8-萘二甲酸酐。
- [0026] 3. 方面1的添加剂组合物,其中组分(b)的烃基取代基衍生自数均分子量在约1000-约1600道尔顿范围的聚烯烃,通过凝胶渗透色谱法测定。
- [0027] 4. 方面1的添加剂组合物,其中每摩尔组分(ii)有约0.25-约1.5摩尔的稠合芳族化合物反应。
- [0028] 5. 方面1的添加剂组合物,其中含有添加剂的润滑剂组合物包含约0.5-约5重量%的组分(b)和(c)。
- [0029] 6. 方面1的添加剂组合物,其中组分(i)包含聚烯烃取代的琥珀酸或酸酐。
- [0030] 7. 方面6的添加剂组合物,其中组分(i)包含聚异丁烯基琥珀酸或酸酐,组分(iii)包含1,8-萘二甲酸酐,并且组分(iv)包含马来酸酐。
- [0031] 8. 方面7的添加剂组合物,其中所述聚异丁烯基衍生自具有大于50摩尔%末端亚乙烯基含量的聚异丁烯。
- [0032] 9. 方面1的添加剂组合物,其中每摩尔组分(ii)有约0.25-约1.5摩尔的组分(iv)反应。
- [0033] 10. 一种润滑剂组合物,所述组合物包含方面1的添加剂组合物。
- [0034] 11. 方面10的润滑剂组合物,所述组合物还包含一种或多种选自以下的成员:洗涤剂、非金属摩擦改性剂、抗氧化剂、防锈剂、粘度指数改进剂、乳化剂、去乳化剂、缓蚀剂、抗磨剂、金属二烷基二硫代磷酸酯、无灰胺磷酸酯、消泡剂和倾点下降剂。
- [0035] 12. 方面10的润滑剂组合物,所述组合物还包含油溶性含钛添加剂。
- [0036] 13. 在发动机中控制活塞沉积的方法,所述方法包括使用润滑剂组合物润滑发动机,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘度的基础油和润滑剂添加剂组合物,所述润滑剂添加剂组合物包含:
- [0037] (a) 向所述润滑剂组合物贡献约20至不大于300 ppm重量的钼的有机钼化合物,基于所述润滑剂组合物的总重量;
- [0038] (b) 硼化的烃基取代琥珀酰亚胺分散剂;和
- [0039] (c) (i) 烃基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物,其中烃基-二羧酸或酸酐的烃基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定;
- [0040] 其中(b)与(c)的重量比在约1:1至约4:1范围。
- [0041] 14. 方面13的方法,其中组分(b)的烃基取代基衍生自数均分子量在约1000-约1600道尔顿范围的聚烯烃,通过凝胶渗透色谱法测定。
- [0042] 15. 方面13的方法,其中组分(c)(iii)包含1,8-萘二甲酸酐。
- [0043] 16. 方面13的方法,其中组分(c)(i)包含马来酸酐。
- [0044] 17. 方面13的方法,其中所述润滑剂组合物包含约0.5-约5重量%的分散剂添加剂

组合物。

[0045] 18. 方面13的方法,其中组分(c)(i)包含聚异丁烯基琥珀酸或酸酐,并且组分(c)(ii)包含含有3-5个氮原子的多元胺。

[0046] 19. 方面13的方法,其中与组分(c)(i)和(c)(ii)反应的组分(c)(iii)的摩尔比在约0.25-约1.5范围,并且与组分(c)(i)和(c)(ii)反应的组分(c)(iv)的摩尔比在约0.25-约1.5范围。

[0047] 20. 方面13的方法,其中所述润滑剂组合物还包含一种或多种选自以下的成员:洗涤剂、分散剂、摩擦改性剂、抗氧化剂、防锈剂、粘度指数改进剂、乳化剂、去乳化剂、缓蚀剂、抗磨剂、金属二烷基二硫代磷酸酯、无灰胺磷酸酯、消泡剂和倾点下降剂。

[0048] 21. 方面13的方法,其中所述润滑剂组合物还包含油溶性含钛添加剂。

[0049] 22. 一种用于保持发动机润滑剂组合物的乳液稳定性的方法,所述方法包括使用润滑剂组合物润滑发动机,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘度的基础油和润滑剂添加剂组合物,所述润滑剂添加剂组合物包含:

[0050] (a) 向所述润滑剂组合物贡献约20至不大于300 ppm重量的钼的有机钼化合物,基于所述润滑剂组合物的总重量;

[0051] (b) 硼化的烷基取代琥珀酰亚胺分散剂;和

[0052] (c) (i) 烷基-二羧酸或酸酐、(ii) 多元胺、(iii) 含有二羧基的稠合芳族化合物和(iv) 非芳族二羧酸或酸酐的反应产物,其中烷基-二羧酸或酸酐的烷基的数均分子量大于1800道尔顿,通过凝胶渗透色谱法测定;

[0053] 其中(b)与(c)的重量比在约1:1至约4:1范围。

[0054] 23. 方面22的方法,其中组分(c)(i)的烷基包含衍生自具有大于50摩尔%末端亚乙烯基含量的聚异丁烯的聚异丁烯基。

[0055] 本公开的另外的细节和优点部分在随后的描述中陈述,和/或可通过本公开的实践来学习。借助在所附权利要求书中具体指出的要素和组合,可实现和达到本公开的细节和优点。

[0056] 应理解的是,前述概要描述和以下详细描述两者均仅为示例性和说明性的,不是要限制要求保护的公开内容。

[0057] 示例性实施方案的描述

[0058] 现在就实施方案的更多限定的方面(包括制剂的各种实例和本公开的应用)来描述本公开。应理解的是,呈现这些实施方案仅用于说明本发明的目的,不应看作是限制本发明的范围。

[0059] 发动机或曲轴箱润滑剂组合物用于含有火花点燃和压缩点燃发动机的交通工具。这样的发动机可用于汽车、卡车和/或火车应用,并且可基于包括但不限于汽油、柴油、醇、压缩天然气等的燃料来操作。本公开可描述适合用作发动机润滑剂的润滑剂,例如满足或超过ILSAC GF-5和/或API CJ-4 润滑剂标准的汽车曲轴箱润滑剂。

[0060] 基础油

[0061] 适用于配制发动机润滑剂组合物的基础油可选自任何合适的合成油、动物油、植物油、矿物油或它们的混合物。可使用动物油和植物油(例如,猪油、蓖麻油)以及矿物润滑油,例如链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类型的液体石油和经溶剂处理的或经酸处理

的矿物润滑油。衍生自煤或页岩的油也可为合适的。在100℃下,基础油的粘度通常可为约2-约15 cSt,或者作为另一实例,约2-约10 cSt。此外,衍生自气-液过程的油也是合适的。

[0062] 合适的合成基础油可包括二羧酸、聚乙二醇和醇的烷基酯、聚- α -烯烃,包括聚丁烯、烷基苯、磷酸的有机酯和聚硅酮油。合成油包括烃油例如聚合的和互聚的烯烃(例如,聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物等);聚(1-己烯)、聚-(1-辛烯)、聚(1-癸烯)等和它们的混合物;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)苯等);聚苯基(例如,联苯、三联苯、烷基化的聚苯基等);烷基化的二苯基醚和烷基化的二苯基硫醚和它们的衍生物、类似物和同系物等。

[0063] 氧化烯聚合物和互聚物和其中末端羟基已通过酯化、醚化等改性的它们的衍生物组成可使用的另一类已知的合成油。这样的油例如通过使以下聚合制备的油:氧化乙烯或氧化丙烯、这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚(例如,平均分子量为约1000的甲基-聚异丙二醇醚、分子量为约500-1000的聚乙二醇的二苯基醚、分子量为约1000-1500的聚丙二醇的二乙基醚等)或它们的单和多羧酸酯(例如,乙酸酯、混合C₃-C₈脂肪酸酯或三缩四乙二醇的C₁₃氧代-酸二酯)。

[0064] 可使用的另一类合成油包括二羧酸(例如,邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、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、烯基丙二酸等)与多种醇(例如,丁醇、己醇、十二烷基醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇等)的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸双(二十烷)酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯、通过1摩尔的癸二酸与2摩尔的三缩四乙二醇和2摩尔的2-乙基己酸等反应形成的复合酯。

[0065] 可用作合成油的酯还包括由C₅-C₁₂单羧酸和多元醇和多元醇醚(例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等)制备的那些。

[0066] 因此,可用于制备本文描述的发动机润滑剂组合物的基础油可选自在美国石油学会(API)基础油互换指南中指定为I-V组的任何基础油。这样的基础油组如下:

[0067] 表1

基础油组 ¹	硫(重量%)		饱和物(重量%)	粘度指数
第 I 组	> 0.03	和/或	< 90	80-120
第 II 组	≤ 0.03	和	≥ 90	80-120
第 III 组	≤ 0.03	和	≥ 90	≥ 120
第 IV 组	所有的聚 α 烯烃(PAO)			
第 V 组	不包括在第 I-IV 组中的所有其它物质			

[0069] ¹第I-III组为矿物油基础原料。

[0070] 基础油可含有次要或主要量的聚- α -烯烃(PAO)。通常,聚- α -烯烃衍生自具有约4-约30个或约4-约20个或约6-约16个碳原子的单体。可用的PAO的实例包括衍生自辛烯、癸烯、它们的混合物等的那些。在100℃下,PAO的粘度可为约2-约15,或约3-约12,或约4-约8 cSt。PAO的实例包括在100℃下4 cSt的聚- α -烯烃、在100℃下6 cSt的聚- α -烯烃,和它们的混合物。可使用矿物油与前述聚- α -烯烃的混合物。

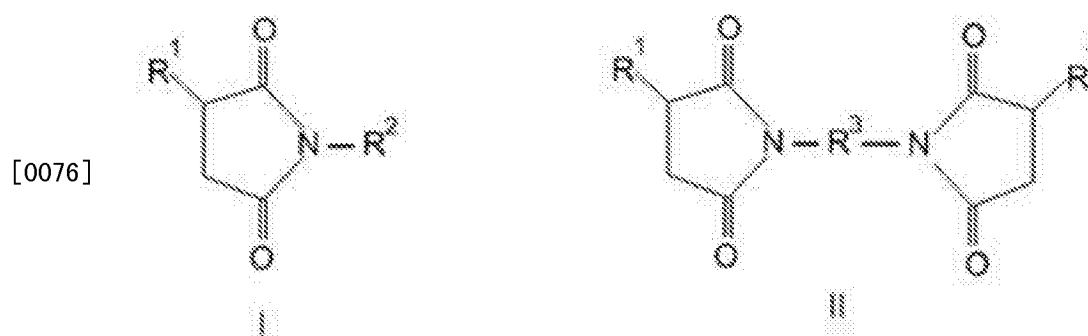
[0071] 基础油可为衍生自费-托合成烃的油。使用费-托催化剂,由含有H₂和CO的合成气制备费-托合成烃。这样的烃通常需要进一步处理,以便可用作基础油。例如,烃可使用在美国专利号6,103,099或6,180,575中公开的方法加氢异构化;使用在美国专利号4,943,672或6,096,940中公开的方法加氢裂化和加氢异构化;使用在美国专利号5,882,505中公开的方法脱蜡;或者使用在美国专利号6,013,171、6,080,301或者6,165,949中公开的方法加氢异构化和脱蜡。

[0072] 上文公开类型的天然或合成的未精炼的、精炼的和再精炼的油(以及两种或更多种任何这些的混合物)可用于基础油。未精炼的油为由天然的或合成的来源直接得到而无需进一步纯化处理的那些。例如,由于蒸馏操作直接得到的页岩油、由初级蒸馏直接得到的石油或由酯化过程直接得到并且无需进一步处理而使用的酯油为未精炼的油。精炼的油与未精炼的油类似,不同之处在于它们在一个或多个纯化步骤中被进一步处理,以改进一个或多个性质。许多这样的纯化技术为本领域技术人员已知的,例如溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取,过滤、渗滤等。通过与用于得到精炼的油类似的方法施用于已用于服务的精炼油得到再精炼的油。这样的再精炼的油也称为翻造的或再加工的油,并且通常通过涉及除去用过的添加剂、污染物和油分解产物的技术而另外加工。

[0073] 基础油可与在本文的实施方案中公开的添加剂组合物组合,以提供发动机润滑剂组合物。因此,基础油可以约50重量%-约95重量%范围的量存在于发动机润滑剂组合物中,基于润滑剂组合物的总重量。

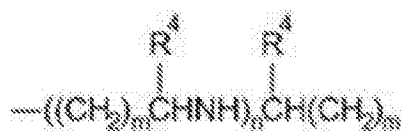
[0074] 分散剂添加剂组合物

[0075] 在所公开的实施方案的一方面,所述方法和组合物包括使用包含至少两种烃基分散剂的分散剂添加剂组合物。第一烃基分散剂为衍生自烃基琥珀酸或酸酐和胺的常规的琥珀酰亚胺分散剂。这样的常规的琥珀酰亚胺分散剂可用下式(I)和(II)以及它们的混合物表示:



[0077] 其中R¹为衍生自数均分子量在约1000-约1600道尔顿范围的聚烯烃的烃基取代基,通过凝胶渗透色谱法测定。特别合适的烃基取代基为衍生自数均分子量在约1200-约1400道尔顿范围的聚丙烯或聚丁烯的化合物。在一种实施方案中,R¹衍生自具有大于50摩

尔%末端亚乙烯基的聚丁烯。R²选自H、-(CH₂)_mH和 $\text{---}((\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{R}^4)\text{NH})_n\text{H}$; R³为



;和 R^4 选自氢和 $-(\text{CH}_3)$,其中 m 为1-3范围的整数, n 为1-10范围

的整数。用于制备根据上式的常规琥珀酰亚胺分散剂的方法为本领域公知的并且描述于例如美国专利号4,234,435和4,636,322。这样的分散剂通常具有约1:1-约3:1范围的烃基(R^1)与二羧酸或酸酐部分的摩尔比。这样的分散剂还可通过与任何多种剂反应由常规的方法后处理。在这样的后处理剂中,有硼、尿素、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、碳酸盐、环状碳酸盐、受阻酚酯和磷化合物。美国专利号7,645,726、7,214,649和8,048,831通过引用结合到本文中。

[0078] 特别合适的常规的琥珀酰亚胺分散剂包括硼化的分散剂,其氮含量在约1重量%-约2.5重量%范围,例如约1.2重量%-约2.0重量%,期望约1.4重量%-约1.7重量%,并且硼与氮的重量比在约0.1:1-约1:1范围,例如约0.2:1-约0.8:1,特别是约0.4:1-约0.55:1。

[0079] 官能化的分散剂

[0080] 分散剂添加剂组合物的第二分散剂为官能化的分散剂。官能化的分散剂为以下的反应产物:A) 烃基-二羧酸或酸酐、B) 多元胺、C) 含有二羧基的稠合芳族化合物和D) 非芳族二羧酸或酸酐。合适的官能化的分散剂描述于美国公布号2013/0040866,其通过引用结合到本文中。

[0081] 组分A

[0082] 组分A的烃基-二羧酸或酸酐的烃基部分可衍生自丁烯聚合物,例如异丁烯的聚合物。本文使用的合适的聚异丁烯包括由具有至少约50摩尔%,例如约60摩尔%,特别是约70摩尔%-约90摩尔%和以上的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯或高反应性聚异丁烯形成的那些。合适的聚异丁烯可包括使用 BF_3 催化剂制备的那些。聚烯基取代基的数均分子量可在宽范围内变化,例如约100-约5000,例如约500-约5000,通过GPC测定,使用聚苯乙烯作为校准参比,如上所述。

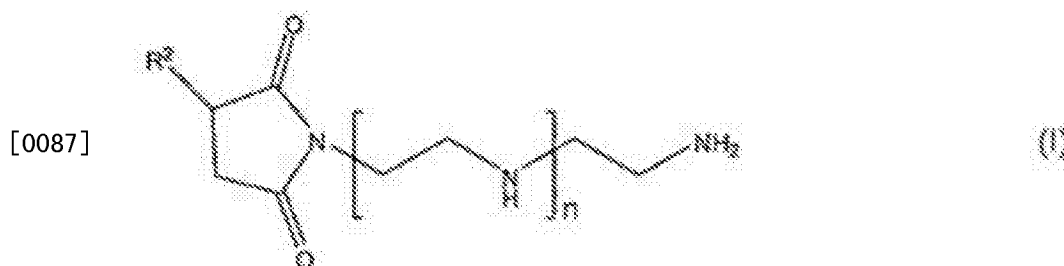
[0083] 组分A的二羧酸或酸酐可选自马来酸酐或马来酸酐以外的羧基反应物,例如马来酸、富马酸、苹果酸、酒石酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐、乙基马来酸、二甲基马来酸、己基马来酸等,包括相应的酰卤和低级脂族酯。合适的二羧基酸酐为马来酸酐。在用于制备组分A的反应混合物中,马来酸酐与烃基部分的摩尔比可宽泛变化。因此,摩尔比可在约5:1-约1:5变化,例如约3:1-约1:3,并且作为另一实例,马来酸酐可过量使用,以推动反应完成。未反应的马来酸酐可通过真空蒸馏而除去。

[0084] 组分B

[0085] 在制备官能化的分散剂中,任何多种多元胺可用作组分B。非限制性示例性多元胺可包括氨基胍二碳酸酯(AGBC)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA)和重质多元胺。重质多元胺可包含聚亚烷基多元胺的混合物,其具有少量的低级多元胺低聚物例如TEPA和PEHA,但是主要低聚物具有七个或更多个氮原子,每个分子具有两个或更多个伯胺,并且比起常规的多元胺混合物更大量支化。可用于制备烃基-取代的琥珀酰亚胺分散剂的另外的非限制性多元胺公开于美国专利号6,548,458,其公开内容通过引用而全文结合到本文中。在本公开的一种实施方案中,多元胺可选自四

亚乙基五胺(TEPA)。

[0086] 在一种实施方案中,官能化的分散剂可衍生自式(I)的化合物:



[0088] 其中n表示0或1-5的整数,R²为如上定义的烃基取代基。在一种实施方案中,n为3并且R²为聚异丁烯基取代基,例如衍生自具有至少约50摩尔%,例如约60摩尔%,例如约70摩尔%-约90摩尔%和以上的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯。式(I)的化合物可为烃基-取代的琥珀酸酐(例如聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA))与多元胺(例如四亚乙基五胺(TEPA))的反应产物。

[0089] 在化合物中,前述式(I)的化合物中(A) 聚异丁烯基-取代的琥珀酸酐与(B) 多元胺的摩尔比可在约1:1-约10:1范围。特别可用的分散剂含有数均分子量(M_n)在约500-5000范围(通过GPC使用聚苯乙烯作为校准参比测定)的聚异丁烯基-取代的琥珀酸酐的聚异丁烯基和(B) 具有通式H₂N(CH₂)_m-[NH(CH₂)_m]_n-NH₂的多元胺,其中m在2-4范围并且n在1-2范围。

[0090] 组分C

[0091] 组分C为羧基或多元羧酸或多元酸酐,其中羧酸或酸酐官能团与芳族基团直接稠合。这样的含有羧基的芳族化合物可选自1,8-萘二甲酸或酸酐和1,2-萘二甲酸或酸酐、2,3-二甲酸或酸酐、萘-1,4-二甲酸、萘-2,6-二甲酸、邻苯二甲酸酐、苯均四酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐、联苯二甲酸或酸酐、2,3-吡啶二甲酸或酸酐、3,4-吡啶二甲酸或酸酐、1,4,5,8-萘四甲酸或酸酐、蒽-3,4,9,10-四甲酸酐、蒽二甲酸或酸酐等。反应的组分C的摩尔数/组分B摩尔数可在约0.1:1-约2:1范围。在反应混合物中组分C与组分B的典型的摩尔比可在约0.2:1-约2.0:1范围。可使用的组分C与组分B的另一摩尔比可在0.25:1-约1.5:1范围。组分C可在约140°C-约180°C范围的温度下与其它组分反应。

[0092] 组分D

[0093] 组分D为非芳族羧酸或酸酐。合适的羧酸或其酸酐可包括但不限于乙酸或酸酐、草酸和酸酐、丙二酸和酸酐、琥珀酸和酸酐、烯基琥珀酸或酸酐、戊二酸和酸酐、己二酸和酸酐、庚二酸和酸酐、辛二酸和酸酐、壬二酸和酸酐、癸二酸和酸酐、马来酸和酸酐、富马酸和酸酐、酒石酸或酸酐、乙二醇酸或酸酐、1,2,3,6-四氢萘二甲酸或酸酐等。与组分B反应的组分D的摩尔比在约0.1-约2.5摩尔组分D/摩尔的反应的组分B范围。通常,所用的组分D的量相对于在组分B中仲氨基的数量。因此,约0.2-约2.0摩尔组分D/组分B中的仲氨基可与其它组分反应,以提供根据本公开的实施方案的分散剂。可使用的组分D与组分B的另一摩尔比可在0.25:1-约1.5:1摩尔组分D/摩尔组分B范围。组分D可在约140°C-约180°C范围的温度下与其它组分反应。

[0094] 分散剂添加剂组合物可含有分散剂混合物,其中(b)与(c)的重量比在约1:1-约4:1范围,例如约1.5:1-约3:1,特别是约1.8:1-约2.2:1。因此,本文描述的润滑剂组合物可含

有约0.5重量%-约10.0重量%的上述分散剂添加剂组合物,基于润滑剂组合物的总重量。分散剂添加剂组合物的典型范围可为约2重量%-约6重量%,基于润滑剂组合物的总重量。除了前述分散剂添加剂组合物以外,润滑剂组合物还可包括其它常规的成分,包括但不限于摩擦改性剂、金属洗涤剂、抗磨剂、消泡剂、抗氧化剂、粘度改性剂、倾点下降剂、缓蚀剂等。

[0095] 含有金属的洗涤剂

[0096] 可与上述分散剂反应产物一起使用的金属洗涤剂通常包含具有长疏水尾的极性头,其中极性头包含酸性有机化合物的金属盐。盐可含有基本上化学计量量的金属,在这种情况下,它们通常描述为标准或中性盐,并且通常总碱值或TBN(通过ASTM D2896测量)为约0-小于约150。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,可包括大量的金属碱。所得到的高碱性洗涤剂包含围绕无机金属碱(例如,水合碳酸盐)的核的中性化洗涤剂的胶束。这样的高碱性洗涤剂的TBN可为约150或更大,例如约150-约450或更大。

[0097] 可适用于本实施方案的洗涤剂包括金属(特别是碱金属或碱土金属,例如钠、钾、锂、钙和镁)的油溶性高碱性、低碱和中性磺酸盐、苯酚盐、硫化的苯酚盐和水杨酸盐。可存在于多于一种金属,例如,钙和镁二者。钙和/或镁与钠的混合物也可为合适的。合适的金属洗涤剂可为TBN为150-450 TBN的高碱性钙或镁磺酸盐、TBN为150-300 TBN的高碱性钙或镁苯酚盐或硫化的苯酚盐以及TBN为130-350的高碱性钙或镁水杨酸盐。还可使用这样的盐的混合物。

[0098] 含有金属的洗涤剂可以约0.5重量%-约5重量%的量存在于润滑组合物中。作为另一实例,含有金属的洗涤剂可以约1.0重量%-约3.0重量%的量存在。含有金属的洗涤剂可以足以为润滑剂组合物提供约500-约5000 ppm碱金属和/或碱土金属的量存在于润滑组合物中,基于润滑剂组合物的总重量。作为另一实例,含有金属的洗涤剂可以足以提供约1000-约3000 ppm碱金属和/或碱土金属的量存在于润滑组合物中。

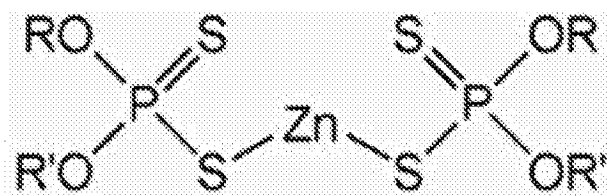
[0099] 基于磷的抗磨剂

[0100] 可使用基于磷的磨损预防剂,并且可包含金属二烷基二硫代磷酸酯化合物,例如但不限于二烷基二硫代磷酸锌化合物。合适的金属二烷基二硫代磷酸酯可包含二烷基二硫代磷酸酯金属盐,其中金属可为碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜或锌。

[0101] 二烷基二硫代磷酸酯金属盐可根据已知的技术制备,通常通过一种或多种醇或苯酚与 P_2S_5 反应,首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA),随后用金属化合物中和形成的DDPA。例如,通过伯醇和仲醇的混合物反应,可制备二硫代磷酸。或者,当一种醇上的烷基完全为仲特性,而其它醇上的烷基完全为伯特性时,可制备多种二硫代磷酸。为了制备金属盐,可使用任何碱性或中性金属化合物,但是最通常采用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于在中和反应中使用过量的碱性金属化合物,商品添加剂通常含有过量的金属。

[0102] 二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,并且可用下式表示:

[0103]



[0104] 其中R和R'可为含有1-18个(例如2-12个)碳原子的相同或不同的烃基,并且包括各种基团,例如烷基、烯基、芳基、芳基烷基、烷芳基和脂环族基团。R和R'基团可为2-8个碳原子的烷基。因此,基团可为例如乙基、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。为了得到油溶解度,在二硫代磷酸中碳原子的总数(即,R和R')通常为约5或更大。二烷基二硫代磷酸锌可因此包含二烷基二硫代磷酸酯。

[0105] 可用作基于磷的磨损预防剂的其它合适的组分包括任何合适的有机磷化合物,例如但不限于磷酸酯、硫代磷酸酯、二硫代磷酸酯、亚磷酸酯及其盐和膦酸酯。合适的实例为磷酸三甲苯酯(TCP)、亚磷酸二烷基酯(例如,氢亚磷酸二丁酯)和戊酸磷酸酯。

[0106] 另一种合适的组分为磷酰化的琥珀酰亚胺,例如在烃基取代的琥珀酸酰化剂和与磷源(例如无机或有机磷酸或酯)组合的多元胺之间的反应的完全反应产物。此外,其可包含以下化合物:其中除了得自伯氨基和酸酐部分的反应的类型酰亚胺键以外,产物还可具有酰胺、脒和/或盐键。

[0107] 基于磷的磨损预防剂可以足量提供约200-约2000 ppm磷的量存在于润滑组合物中。作为另一实例,基于磷的磨损预防剂可以足量提供约500-约800 ppm磷的量存在于润滑组合物中。

[0108] 基于磷的磨损预防剂可以一定量存在于润滑组合物中,其足量提供约1.6-约3.0 (ppm/ppm)的碱金属和/或碱土金属含量(ppm)(基于在润滑组合物中碱金属和/或碱土金属的总量)与磷含量(ppm)(基于在润滑组合物中磷的总量)的比率。

[0109] 摩擦改性剂

[0110] 本公开的实施方案可包括一种或多种摩擦改性剂。合适的摩擦改性剂可包含含有金属和不含金属的摩擦改性剂,并且可包括但不限于咪唑啉、酰胺、胺、琥珀酰亚胺、烷氧基化的胺、烷氧基化的醚胺、胺氧化物、酰氨基胺、腈、内铵盐、季胺、亚胺、胺盐、氨基胍、链烷醇酰胺、膦酸盐、含有金属的化合物、甘油酯等。

[0111] 合适的摩擦改性剂可含有选自直链、支链或芳族烃基或它们的混合物的烃基,并且可为饱和或不饱和的。烃基可由碳和氢或杂原子(例如硫或氧)组成。烃基可在约12-约25个碳原子的范围并且可为饱和或不饱和的。

[0112] 胺摩擦改性剂可包括多元胺的酰胺。这样的化合物可具有饱和或不饱和的直链烃基或它们的混合物,并且可含有约12-约25个碳原子。

[0113] 合适的摩擦改性剂的其它实例包括烷氧基化的胺和烷氧基化的醚胺。这样的化合物可具有饱和或不饱和的直链烃基或它们的混合物。它们可含有约12-约25个碳原子。实例包括乙氧基化的胺和乙氧基化的醚胺。

[0114] 胺和酰胺可原样使用或为与硼化合物(例如氧化硼、卤代硼、偏硼酸盐、硼酸或单-、二-或三烷基硼酸酯)的加合物或反应产物形式。其它合适的摩擦改性剂描述于US 6,

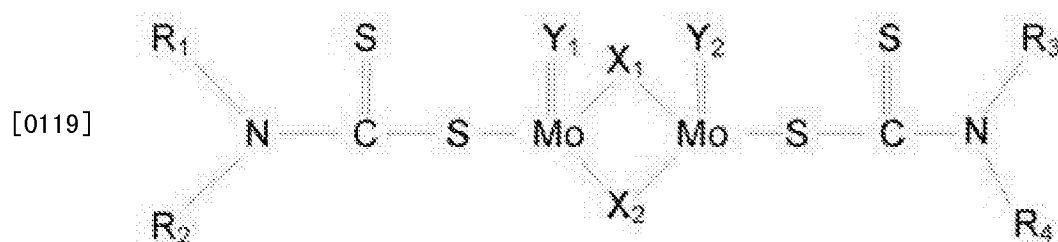
300,291,其通过引用结合到本文中。

[0115] 其它合适的摩擦改性剂可包括有机、无灰(不含金属的)、不含氮的有机摩擦改性剂。这样的摩擦改性剂可包括通过羧酸和酸酐与链烷醇反应形成的酯。其它可用的摩擦改性剂通常包括与亲脂烃链共价键合的极性末端基团(例如,羧基或羟基)。羧酸和酸酐与链烷醇的酯描述于U.S. 4,702,850。有机无灰不含氮的摩擦改性剂的另一实例通常称为甘油单油酸酯(GMO),其可含有油酸的单酯和二酯。其它合适的摩擦改性剂描述于美国专利号6,723,685,其通过引用结合到本文中。无灰摩擦改性剂可以在约0.1-约0.4重量%范围的量存在于润滑剂组合物中,基于润滑剂组合物的总重量。

[0116] 合适的摩擦改性剂还可包括一种或多种钼化合物。钼化合物可选自二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)、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、三核有机钼化合物、钼/胺复合物和它们的混合物。

[0117] 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。或者,组合物可通过碱性氮化合物的钼/硫复合物提供有钼,例如,如描述于美国专利号4,263,152;4,285,822;4,283,295;4,272,387;4,265,773;4,261,843;4,259,195和4,259,194;和WO 94/06897。

[0118] 合适的二硫代氨基甲酸钼可用下式表示:



[0120] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 环烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基、或含有酯、醚、醇或羧基的 C_3 - C_{20} 烃基;和 X_1 、 X_2 、 Y_1 和 Y_2 各自独立地表示硫或氧原子。

[0121] 对于每一个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 ,合适的基团的实例包括2-乙基己基、壬基苯基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、正辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、月桂基、油烯基、亚油基、环己基和苯基甲基。 R_1 - R_4 可各自具有 C_6 - C_{18} 烷基。 X_1 和 X_2 可相同,并且 Y_1 和 Y_2 可相同。 X_1 和 X_2 可两者均包含硫原子,并且 Y_1 和 Y_2 可两者均包含氧原子。

[0122] 二硫代氨基甲酸钼的其它实例包括 C_6 - C_{18} 二烷基或二芳基二硫代氨基甲酸盐、或烷基-芳基二硫代氨基甲酸盐,例如二丁基-、二戊基-二-(2-乙基-己基)-、二月桂基-、二油烯基-和二环己基-二硫代氨基甲酸盐。

[0123] 另一类合适的有机-钼化合物为三核钼化合物,例如式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些和它们的混合物,其中L表示具有足够数量的碳原子的有机基团的独立选择的配体,以使得化合物可溶或可分散于油中, n 为1-4, k 在4-7变化, Q 选自中性供电子化合物,例如水、胺、醇、膦和醚, z 在0-5范围,并且包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中,可存在共至少21个碳原子,例如至少25个、至少30个或至少35个碳原子。另外的合适的钼化合物描述于US 6,723,685,其通过引用结合到本文中。

[0124] 钼化合物可以提供约5 ppm-500 ppm重量钼的量存在于完全配制的发动机润滑剂中。作为另一实例,钼化合物可以提供约50-300 ppm重量钼的量存在。钼化合物的特别合适的量可为足以向润滑剂组合物提供约60-约250 ppm重量钼的量。

[0125] 消泡剂

[0126] 在一些实施方案中,抑泡剂可形成适用于组合物的另一组分。抑泡剂可选自硅酮、聚丙烯酸酯等。在本文描述的发动机润滑剂制剂中消泡剂的量可在约0.001重量%-约0.1重量%范围,基于制剂的总重量。作为另一实例,消泡剂可以约0.004重量%-约0.008重量%的量存在。

[0127] 氧化抑制剂组分

[0128] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低基础原料在工作时劣化的趋势,所述劣化可通过氧化产物证明,例如在金属表面上沉积的淤渣和清漆状沉积物,和通过成品润滑剂的粘度增长来证明。这样的氧化抑制剂包括受阻酚、硫化的受阻酚、具有C₅-C₁₂烷基侧链的烷基苯酚硫代酯的碱土金属盐、硫化的烷基酚、硫化的或非硫化的烷基酚的金属盐例如壬基苯酚硫化钙、无灰油溶性苯酚盐和硫化的苯酚盐、磷酸硫化的或硫化的烃、磷酸酯、金属硫代氨基甲酸盐和油溶性铜化合物,如在美国专利号4,867,890中描述的。

[0129] 可使用的其它抗氧化剂包括空间受阻酚及其酯、二芳基胺、烷基化的吩噻嗪、硫化的化合物和无灰二烷基二硫代氨基甲酸酯。空间受阻酚的非限制性实例包括但不限于2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基 甲基苯酚、4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二叔丁基苯酚、4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚、4-戊基-2,6-二叔丁基苯酚、4-己基-2,6-二叔丁基苯酚、4-庚基-2,6-二叔丁基苯酚、4-(2-乙基己基)-2,6-二叔丁基苯酚、4-辛基-2,6-二叔丁基苯酚、4-壬基-2,6-二叔丁基苯酚、4-癸基-2,6-二叔丁基苯酚、4-十一烷基-2,6-二叔丁基苯酚、4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚、亚甲基桥连空间受阻酚包括但不限于4,4-亚甲基双(6-叔丁基-邻甲酚)、4,4-亚甲基双(2-叔戊基-邻甲酚)、2,2-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)和它们的混合物,如在美国公布号2004/0266630中描述的。

[0130] 二芳基胺抗氧化剂包括但不限于具有下式的二芳基胺:



[0132] 其中R'和R''各自独立表示具有6-30个碳原子的取代或未取代的芳基。用于芳基的取代基的说明性实例包括脂族烃基(例如具有1-30个碳原子的烷基)、羟基、卤素基团、羧酸或酯基或硝基。

[0133] 芳基优选为取代或未取代的苯基或萘基,特别是其中一个或两个芳基被至少一个具有4-30个碳原子、优选4-18个碳原子、最优选4-9个碳原子的烷基取代。优选一个或两个芳基被取代,例如,单-烷基化的二苯基胺、二-烷基化的二苯基胺或单-和二-烷基化的二苯基胺的混合物。

[0134] 二芳基胺可为在分子中含有多于一个氮原子的结构。因此,二芳基胺可含有至少两个氮原子,其中至少一个氮原子具有两个与之相连的芳基,例如,在一个氮原子上具有仲氮原子以及两个芳基的不同二胺的情况下。

[0135] 可使用的二芳基胺的实例包括但不限于：二苯基胺；各种烷基化的二苯基胺；3-羟基二苯基胺；N-苯基-1,2-苯二胺；N-苯基-1,4-苯二胺；单丁基二苯基胺；二丁基二苯基胺；单辛基二苯基胺；二辛基二苯基胺；单壬基二苯基胺；二壬基二苯基胺；单十四烷基二苯基胺；二(十四烷基)二苯基胺；苯基- α -萘基胺；单辛基苯基- α -萘基胺；苯基- β -萘基胺；单庚基二苯基胺；二庚基-二苯基胺；对位取向的苯乙烯化的二苯基胺；混合的丁基辛基二-苯基胺；和混合的辛基苯乙炔基二苯基胺。

[0136] 含硫抗氧化剂包括但不限于硫化的烯烃，其特征为用于它们的生产的烯烃的类型和抗氧化剂的最终硫含量。优选高分子量烯烃，即，平均分子量为168-351 g/mol的那些烯烃。可使用的烯烃的实例包括 α -烯烃、异构化的 α -烯烃、支化烯烃、环状烯烃和这些的组合。

[0137] α -烯烃包括但不限于任何C₄-C₂₅ α -烯烃。在硫化反应之前或在硫化反应期间， α -烯烃可被异构化。还可使用含有内部双键和/或分支的 α -烯烃的结构和/或构象异构体。例如，异丁烯为 α -烯烃1-丁烯的支化烯烃对应物。

[0138] 可用于烯烃的硫化反应的硫源包括：元素硫、单氯化硫、二氯化硫、硫化钠、多硫化钠以及共同或在硫化过程的不同阶段加入的这些的混合物。

[0139] 因为它们的不饱和度，不饱和油也可被硫化并且用作抗氧化剂。可使用的油或脂肪的实例包括玉米油、低芥酸菜籽油、棉籽油、葡萄子油、橄榄油、棕榈油、花生油、椰油、油菜籽油、红花籽油、芝麻籽油、大豆油、向日葵籽油、牛油和这些的组合。

[0140] 递送至成品润滑剂的硫化的烯烃或硫化的脂肪油的量基于硫化的烯烃或脂肪油的硫含量和要递送到成品润滑剂的硫的期望含量。例如，当以1.0重量%处理水平加入到成品润滑剂时，含有20重量%硫的硫化的脂肪油或烯烃将向成品润滑剂递送2000 ppm的硫。当以1.0重量%处理水平加入到成品润滑剂时，含有10重量%硫的硫化的脂肪油或烯烃将向成品润滑剂递送1000 ppm的硫。期望硫化的烯烃或硫化的脂肪油向成品润滑剂递送200 ppm-2000 ppm硫。

[0141] 通常，合适的发动机润滑剂可包括以下所列范围的添加剂组分。

[0142] 表2

[0143]

组分	重量%(宽的)	重量%(典型的)
分散剂(组分A、B、C和D的反应产物)	0.5-10.0	1.0-5.0
另外的分散剂	0-10%	1.0-6.0%
抗氧化剂	0-5.0	0.01-3.0
金属洗涤剂	0.1-15.0	0.2-8.0
缓蚀剂	0-5.0	0-2.0
金属二烷基二硫代磷酸酯	0.1-6.0	0.5-4.0
无灰胺磷酸酯盐	0-6.0	0.0-4.0
消泡剂	0-5.0	0.001-0.15
抗磨剂	0-1.0	0-0.8
倾点下降剂	0.01-5.0	0.01-1.5
粘度改性剂	0.01-20.00	0.25-10.0
摩擦改性剂	0-2.0	0.1-1.0

基础油	余量	余量
总计	100	100

[0144] 可包括在本文描述的润滑剂组合物中的另外的任选添加剂包括但不限于防锈剂、乳化剂、破乳剂和油溶性含钛添加剂。

[0145] 用于配制本文描述的组合物添加剂可单独或以各种子组合共混至基础油中。然而,可适合使用添加剂浓缩物(即,添加剂加上稀释剂,例如烃溶剂)同时共混所有组分。当采用添加剂浓缩物形式时,使用添加剂浓缩物可利用由成分的组合提供的相互相容性。另外,使用浓缩物可降低共混时间并且可减少共混失误的可能性。

[0146] 本公开提供新的润滑油共混物,尤其是配制用作汽车发动机润滑剂。本公开的实施方案可提供适用于发动机应用的润滑油,其提供在一种或多种以下特性上的改进:抗氧化性、抗磨损性能、锈抑制性、燃料经济性、水耐受性、空气夹带、密封保护和泡沫降低性质。

[0147] 为了证明本公开的润滑剂组合物的益处和优点,提供以下非限制性实施例。根据以下实施例制备分散剂(c)。

[0148] 实施例1

[0149] 装置需要具有搅拌器、加料漏斗、温度探头、温度控制器、加热套、分水器 and 冷凝器的1 L 4-颈烧瓶。烧瓶装入2100 M_n聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA) (195.0 g;0.135摩尔),并且在氮气覆盖下加热至160℃。经30分钟逐滴加入聚乙烯胺混合物(21.17 g;0.112摩尔)。将反应混合物搅拌4小时,随后在711 mm Hg下真空汽提1小时。加入工艺油(172.0 g),将混合物搅拌15分钟。在160℃下一份加入1,8-萘二甲酸酐(13.39 g;0.068摩尔)。将反应混合物加热至165℃,搅拌4小时。施加真空(711 mm Hg)达1小时,以除去任何残余的水。反应产物经Hiflow Super Cel Celite硅藻土加压过滤,得到364 g深褐色粘稠液体(% N, 1.75;TBN,36.0)。

[0150] 500 mL烧瓶装入前述反应产物(200.0 g;0.102摩尔),并且在氮气覆盖下加热至160℃。一份加入马来酸酐(4.48 g;0.045摩尔)。让反应混合物搅拌4小时,随后在711 mm Hg下真空汽提1小时。加入操作油(4.48 g),将混合物搅拌15分钟。反应产物经Hiflow Super Cel Celite硅藻土加压过滤,得到165 g深褐色粘稠液体(% N,1.67;TBN,24.1)。

[0151] 评定沉积物控制和乳液稳定性的测试

[0152] 为了评价本公开的润滑剂制剂,在Sequence IIIG发动机测试中测试各种分散剂组合物降低发动机沉积物的能力和在水存在下保持稳定乳液的能力。在以下实施例中,使用以下分散剂:分散剂1为常规的硼化琥珀酰亚胺分散剂,数均分子量为约1000-约 1400道尔顿;氮含量为约1.5-约1.7重量%;分散剂2为上述分散剂(c),数均分子量大于1800道尔顿,并且氮含量为约1.17重量%;和分散剂3为常规的琥珀酰亚胺分散剂,数均分子量为2100道尔顿,并且氮含量为约1.58重量%;分散剂4为常规的琥珀酰亚胺分散剂,数均分子量为约1300道尔顿,并且氮含量为约1.8重量%。在表中的分散剂的重量百分数基于活性成分。抗氧化剂1 (Antiox. 1)为常规的二苯基胺抗氧化剂;抗氧化剂2 (Antiox. 2)为常规的硫化的烯烃抗氧化剂;抗氧化剂3 (Antiox. 3)为常规的酚类型抗氧化剂;和钼添加剂为常规的钼胺络合物,并且按ppm重量金属钼显示。根据Sequence IIIG 发动机测试测定称重的活塞沉积物(WPD)指标等级,并且根据E85 乳液测试 (ASTM D7563)在25℃下测定乳液稳定性。结果示于下表。

[0153] 表3

实 例 编 号	Disp. 1 (重量 %)	Disp. 2 (重量 %)	Disp. 3 (重量 %)	Disp. 4 (重量 %)	Antiox. 1 (重 量%)	Antiox. 2 (重 量%)	Antiox. 3 (重 量%)	Mo (ppmw)	WPD	E85 乳液
1	1.7	---	0.8	---	0.8	0.6	---	82	4.04	通过
2	1.7	---	0.8	---	0.8	0.6	---	262	4.26	失败
3	1.7	---	0.8	---	1.0	---	1.2	82	3.23	通过
4	1.7	---	0.8	---	1.0	---	1.2	262	4.57	失败
5	0.9	---	1.6	---	0.8	0.6	---	82	4.02	通过
6	0.9	---	1.6	---	0.8	0.6	---	262	3.66	失败
7	0.9	---	1.6	---	1.0	---	1.2	82	4.15	通过
8	0.9	---	1.6	---	1.0	---	1.2	262	3.32	失败
9	1.7	0.8	---	---	0.8	0.6	---	82	5.03	通过
10	1.7	0.8	---	---	0.8	0.6	---	262	5.47	通过
11	1.7	0.8	---	---	1.0	---	1.2	82	4.83	通过
12	1.7	0.8	---	---	1.0	---	1.2	262	5.12	通过
13	1.7	0.8	---	---	0.8	0.6	---	295	---	通过
14	1.7	0.8	---	---	0.8	0.6	---	328	---	失败
15	---	0.8	---	1.7	0.8	0.6	---	82	---	通过
16	---	0.8	---	1.7	0.8	0.6	---	295	---	失败

[0155] 如前述结果所示,与实施例1-8的分散剂组合物相比,在Sequence IIIG 发动机测试中,实施例9-12的润滑剂组合物不仅呈现优良的性能,而且在较高的钼添加剂处理速率下,实施例9-12的润滑剂组合物还呈现改进的乳液稳定性。通过对比,实施例15和16 含有非硼化琥珀酰亚胺分散剂(代替硼化的分散剂)与分散剂2的组合。当使用分散剂2和非硼化的分散剂时,润滑剂组合物不能通过使用295 ppm钼的乳液测试。由实施例13和14,显然,对于分散剂混合物,钼处理速率的上限为约300 ppm钼。超过约300 ppm钼(实施例14),润滑剂组合物在乳液测试中失败。

[0156] 在整个本说明书的众多地方,引用多个美国专利。所有这些引用的文件明确全部并入本公开,如同在本文中完整描述。

[0157] 考虑说明书和本文公开的实施方案的实践,本公开的其它实施方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。在整个本说明书和权利要求书中使用的“一个”可指一个或多个。除非另外说明,否则在说明书和权利要求书中使用的表述成分的量、性质(例如分子量、百分数、比率)、反应条件等的所有数字应理解为在所有情况下被术语“约”修饰。因此,除非说明相反的情况,否则在说明书和权利要求中描述的数字参数为近似值,其可根据本发明寻求得到的期望的性质而变化。在最低程度上,并且不是要试图限制等同原则应用于权利要求的范围,每一个数字参数应至少按照报道的有效数位并且通过应用通常的四舍五入技术得到的数字来解释。尽管描述本发明的宽范围的数字范围和参数为近似值,但在具体的实施例中描述的数值尽可能精确地报道。然而,任何数值固有地含有由在它们相应的

测试测量中存在的标准偏差必然得到的某些误差。预期说明书和实施例仅看作是示例性的,本发明的真实范围和精神由以下权利要求指示。

[0158] 在实践中,前述实施方案易受显著变化的影响。因此,实施方案不旨在局限于上文陈述的具体例示。而是,前述实施方案在所附权利要求的精神和范围内,包括其在法律上可用的等价物。

[0159] 专利权人不旨在将任何所公开的实施方案贡献给公众,并且在任何所公开的修改或变化可能不在字面上落入权利要求的范围内的程度上,在等同原则下,认为它们是本发明的一部分。