



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104334697 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201380027812. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 03

C10M 145/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10M 145/30 (2006. 01)

1254151 2012. 05. 04 FR

C10N 30/06 (2006. 01)

C10N 40/25 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/059274 2013. 05. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/164459 FR 2013. 11. 07

(71) 申请人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

(72) 发明人 O. 勒拉斯勒 J. 瓦拉德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

用于具有混合动力或微混合动力发动机的车辆的发动机润滑剂

(57) 摘要

本发明涉及至少一种聚亚烷基二醇、特别是至少一种通过使环氧乙烷和环氧丙烷共聚而获得的聚亚烷基二醇或者至少一种通过使环氧丙烷均聚而获得的聚亚烷基二醇在用于润滑具有混合动力和 / 或微混合动力发动机的车辆的内燃热机的包括至少一种基础油的润滑剂组合物中的用途。该类型的聚亚烷基二醇的使用使得实现内燃热机的连杆轴承的磨损的降低。

1. 润滑剂组合物用于降低使用混合动力和 / 或微混合动力发动机的车辆的热力内燃机的轴承的磨损和用于润滑所述热力内燃机的金属表面、聚合物表面和 / 或无定形碳表面的用途,所述润滑剂组合物包括至少一种基础油和至少一种通过环氧乙烷和环氧丙烷的共聚获得或者通过环氧丙烷的均聚获得的聚亚烷基二醇。

2. 根据权利要求 1 的用途,其中所述使用微混合动力发动机的车辆装备有启动机-交流发电机或重载启动机。

3. 根据权利要求 1 或 2 的用途,其用于降低所述热力内燃机的连杆轴承的磨损。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的用途,其用于提高所述热力内燃机的轴承的寿命、特别是所述热力内燃机的连杆轴承的寿命。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的用途,其用于提高所述热力内燃机的轴承的更换之间的时间、特别是所述热力内燃机的连杆轴承的更换之间的时间。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的用途,其中所述润滑剂组合物包括相对于润滑剂组合物的总质量的 0.1-20 质量%、优选 0.2-15%,更优先 0.5-10%、甚至更优先 1-5%、甚至更优先 2-4%的聚亚烷基二醇。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的用途,其中所述聚亚烷基二醇由环氧丙烷的均聚得到。

8. 根据权利要求 1-6 任一项的用途,其中所述聚亚烷基二醇由环氧乙烷和环氧丙烷的共聚得到并且包括相对于聚亚烷基二醇的总质量的至少 60 质量%的环氧丙烷。

9. 根据权利要求 1-8 任一项的用途,其中所述金属表面为合金。

10. 根据权利要求 9 的用途,其中所述合金为钢。

11. 根据权利要求 9 的用途,其中所述合金包括作为基础元素的锡 (Sn)、铅 (Pb)、铜 (Cu)、铝 (Al)、镉 (Cd)、银 (Ag) 或锌 (Zn)。

12. 根据权利要求 11 的用途,其中所述合金包括铅 (Pb) 和铜 (Cu)。

13. 根据权利要求 1-8 任一项的用途,其中所述聚合物表面包括聚四氟乙烯。

14. 根据权利要求 1-13 任一项的用途,其中根据标准 ASTM D445 测量的所述润滑剂组合物在 100°C 下的运动粘度为 5.6-12.5cSt。

用于具有混合动力或微混合动力发动机的车辆的发动机润滑油剂

技术领域

[0001] 本发明涉及使用混合动力 (hybrid) 发动机的车辆和使用微混合动力 (micro-hybrid) 发动机的车辆、特别是使用装备有“启动 - 停止 (启停, Stop-and-Start)”系统的微混合动力发动机的车辆的发动机的润滑。

背景技术

[0002] 环境关注和寻求化石能源的节约已经导致使用电动机的车辆的开发。然而,后者在动力和里程方面受限并且需要非常长的电池再充电时间。

[0003] 混合动力发动机系统通过将电动机和标准热力内燃机串联、并联或组合使用而除去这些缺点。

[0004] 在混合动力车辆中,通过电动机来保证启动。一直到约 50km/h 的速度,都是电动机提供车辆的驱动动力。从达到更高的速度或者需要高的加速度的时刻起,热力内燃机接管。当速度降低时或者在车辆停止期间,热力内燃机停止并且电动机接管。因此,混合动力车辆的热力内燃机与常规车辆的热力内燃机相比经受显著数量的停止和重新启动。

[0005] 此外,一些车辆装备有“启动 - 停止”系统 (也称作自动停止和重新启动装置)。这些车辆通常被认为是“微混合动力”车辆。实际上,这些车辆装备有热力内燃机以及在车辆处于停止时保证热力内燃机的停止和重新启动的启动机 - 交流发电机或者重载 (重型) 启动机。因此,装备有“启动 - 停止”系统的微混合动力车辆的热力内燃机,像混合动力车辆的热力内燃机一样,与常规车辆的热力内燃机相比经受显著数量的停止和重新启动。

[0006] 因此,在其寿命期间,混合动力车辆或微混合动力车辆的热力内燃机经受比标准车辆大得多的数量的停止和启动,导致在发动机停止和重新启动时油膜的破裂,之后油膜重新形成。相反,这些现象在标准车辆的热力内燃机中非常罕见。

[0007] 因此,对于混合动力和微混合动力车辆的热力内燃机而言,特别是经过长的时期,这些现象潜在地产生特别的磨损问题。特别是在连杆轴承上可看到这些特别的磨损问题,对于标准车辆的热力内燃机,情况并非如此。

[0008] 因此,已经开发了用于保护混合动力或微混合动力发动机的轴承的表面的涂料,特别是聚合物涂料,例如聚酰胺 - 酰亚胺涂料。然而,这些技术可证明是实施起来复杂和昂贵的。

[0009] 已经描述了用于润滑混合动力内发动机的油。文献 EP 2 177 596 描述了用于混合动力内发动机的润滑油,其包括:合成基础油,以及包括至少一种分散剂、至少一种清洁剂 (洗涤剂,去垢剂,detergent) 和至少一种含磷的抗磨剂的添加剂包。然而,该文献未描述在润滑油中存在至少一种聚亚烷基二醇。此外,该文献中没有描述或者暗示轴承的磨损的特定处理。

[0010] 文献 US 2011/0039741 描述了用于汽车发动机的润滑油,其包括至少一种基础油;至少一种聚亚烷基二醇;以及若干种添加剂的混合物。然而,该文献未描述将这样的油

用于使用混合动力或微混合动力发动机的车辆的热力内燃机的轴承的润滑或者降低其磨损。

[0011] 因此,存在开发润滑剂组合物的需要,其容许混合动力车辆和装备有启动-停止系统的微混合动力车辆的热力内燃机的可靠运行,并且特别是能够降低所述车辆的热力内燃机中的磨损、特别是轴承的磨损、特别是连杆轴承的磨损。

[0012] 此外,存在开发润滑剂组合物的需要,其容许混合动力车辆和装备有启动-停止系统的微混合动力车辆的热力内燃机的可靠运行,并且特别是能够降低轴承的磨损,而不必需要向所述轴承的表面施加特定的表面处理。

[0013] 令人惊讶地,本申请人已发现,在使用混合动力发动机和装备有启动-停止系统的微混合动力发动机的车辆的热力内燃机中在润滑剂组合物中使用聚亚烷基二醇、特别是通过环氧乙烷和环氧丙烷的共聚获得的聚亚烷基二醇或者通过环氧丙烷的均聚获得的聚亚烷基二醇使得可显著地降低存在于所述发动机中的轴承的磨损。该使用有利地使得可提高发动机的寿命,并且特别是提高发动机部件的更换之间的时间。

发明内容

[0014] 本发明的目的是润滑剂组合物用于润滑使用混合动力和/或微混合动力发动机的车辆的热力内燃机的金属表面、聚合物表面和/或无定形碳表面的用途,所述润滑剂组合物包括至少一种基础油和至少一种通过环氧乙烷和环氧丙烷的共聚获得或者通过环氧丙烷的均聚获得的聚亚烷基二醇。

[0015] 有利地,这样的组合物的用途使得可降低使用混合动力或微混合动力发动机的车辆的热力内燃机的轴承的磨损、并且特别是连杆轴承的磨损,而不必需要向所述轴承的表面施加特定的表面处理。

[0016] 优选地,使用微混合动力发动机的车辆装备有启动机-交流发电机或者重载启动机。

[0017] 优选地,该用途使得可降低热力内燃机的磨损、特别是热力内燃机的轴承的磨损、特别是热力内燃机的连杆轴承的磨损。

[0018] 优选地,该用途使得可提高热力内燃机的寿命、特别是热力内燃机的轴承的寿命、特别是热力内燃机的连杆轴承的寿命。

[0019] 优选地,该用途使得可提高热力内燃机部件的更换之间的时间、特别是热力内燃机的轴承的更换之间的时间、特别是热力内燃机的连杆轴承的更换之间的时间。

[0020] 优选地,所述润滑剂组合物包括相对于润滑剂组合物的总质量的 0.1-20 质量%、优选 0.2-15%、更优选 0.5-10%、甚至更优选 1-5%、甚至更优选 2-4% 的聚亚烷基二醇。

[0021] 根据第一实施方式,所述聚亚烷基二醇由环氧丙烷的均聚得到。

[0022] 根据第二实施方式,所述聚亚烷基二醇由环氧乙烷和环氧丙烷的共聚得到并且包括相对于聚亚烷基二醇的总质量的至少 60 质量%的环氧丙烷。

[0023] 根据第一实施方式,所述金属表面为合金。

[0024] 优选地,所述合金为钢。

[0025] 优选地,所述合金包括作为基础元素的锡 (Sn)、铅 (Pb)、铜 (Cu)、铝 (Al)、镉 (Cd)、银 (Ag) 或锌 (Zn)。

[0026] 优选地,所述合金包括铅 (Pb) 和铜 (Cu)。

[0027] 根据第二实施方式,所述聚合物表面包括聚四氟乙烯。

[0028] 优选地,根据标准 ASTM D445 测量的润滑组合物在 100 °C 下的运动粘度为 5.6–12.5cSt。

具体实施方式

[0029] 本发明涉及使用混合动力或微混合动力发动机的车辆的热力内燃机的润滑领域。

[0030] 使用混合动力发动机的车辆在本文中指的是这样的车辆:其使用两种不同的能够使所述车辆开动的能量存储。特别地,混合动力车辆将热力内燃机和电动机组合,所述电动机参与该车辆的驱动动力。混合动力车辆的运行原理如下:

[0031] - 在静止阶段(其中车辆不动)期间,两种发动机均停止,

[0032] - 在启动时,是电动机保证车辆的发动,直至较高的速度(25 或 30km/h),

[0033] - 当达到更高速度时,热力内燃机接管,

[0034] - 在高的加速度的情况下,两种发动机同时开动,这使得可具有与相同动力(功率)的发动机相等、或者甚至更大的加速度,

[0035] - 任选地,在减速和刹车阶段期间,动能被用于对电池进行再充电。

[0036] 因此,在混合动力车辆中,在其寿命过程中,热力内燃机经受与常规车辆中相比显著得多的数量的停止和启动(“启动-停止”现象)。

[0037] 使用微混合动力发动机的车辆在本文中指的是包括热力内燃机但是不像混合动力车辆那样包括电动机的车辆,“混合动力”性质由通过启动机-交流发电机或重载启动机(其保证车辆停止然后重新启动时热力发动机的停止和启动)提供的启动-停止系统的存在提供。

[0038] 本发明更优先地涉及在其中启动-停止现象和所得磨损增加的城市环境中运行的装备有混合动力或微混合动力系统的车辆的热力内燃机的润滑。

[0039] 可在与润滑剂接触的不同部件上看到由这些频繁的停止和重新启动所导致的磨损:活塞、活塞环、活塞销、活塞销座、小头、大头、连杆轴承、曲柄销、轴颈、曲轴轴承、曲柄轴承或轴颈轴承或主轴承、链销、油泵齿轮、齿轮系统、凸轮轴、凸轮轴轴承、凸轮随动件、摇臂滚轮、液压气门挺杆、涡轮增压器轴、涡轮增压器轴承。

[0040] 在机动车发动机中,存在静态(不动)部分,其包括发动机体、汽缸盖、汽缸盖垫圈、衬套以及保证这些不同部件的装配和紧密性的各种部件。还存在活动部件,其包括曲轴、连杆和其轴承、活塞和其环。

[0041] 连杆的作用是通过将往复直线运动转化为单一方向上的圆周运动而将活塞所受到的力传送至曲轴。

[0042] 连杆包括两个圆形孔,一个具有小的直径,称作小头,并且另一个具有大的直径,称作大头。连接小头和大头的连杆体位于这两个孔之间。

[0043] 小头环绕活塞销接合(engage),小头和活塞销之间的摩擦通过在这两个活动部件之间插入覆盖有抗磨金属(例如青铜)或者由其构成的圆环、或滚柱轴承(通常为滚针轴承)而减小。

[0044] 大头围绕曲轴的曲柄销。大头和曲柄销组件之间的摩擦通过在大头和曲柄销之间

插入轴承和油膜的存在而减小。在此情况下,使用术语大头轴承。

[0045] 曲轴为旋转部件。通过一定数量的轴承(称作轴颈)将其就位和保持。因此,存在围绕活动部件曲轴轴颈的固定部件曲轴轴承。这两个部件之间的润滑是强制的(必要的)并且轴承到位以使得可经受住施加至这些轴承的力。在此情况下,使用术语轴颈轴承(或曲柄轴承或主轴承)。

[0046] 在大头或轴颈的情况下轴承的作用是容许曲轴适当地(properly)旋转。轴承是半圆柱形式的薄壳。这些是严重受润滑条件影响的部件。如果在轴承和转动轴、曲柄销或轴颈之间存在接触,则系统地释放的能量导致显著磨损或发动机故障。而且,所产生的磨损可具有放大接触的现象和严重性的效果。

[0047] 在频繁停止和重新启动的情况下,和使用混合动力或微混合动力发动机的车辆的情况一样,轴承经历油膜频繁的破裂和重新形成。因此,在每次停止/重新启动时,在金属界面之间发生接触,且是这些接触的发生频率对于轴承是有问题的。

[0048] 轴承在发动机中经受若干类型的磨损。发动机中遇到的不同类型的磨损为:黏附磨损或通过金属-金属接触引起的磨损、磨料磨损、腐蚀磨损、疲劳磨损、或者复杂形式的磨损(接触磨损、气蚀磨损、电起源的磨损)。轴承特别地经受黏附磨损,本发明更特别地对于降低该类型的磨损是有用的,但是,不过本发明可应用于上述的其它类型的磨损。

[0049] 对磨损敏感的表面、特别是轴承的表面是金属型表面、或者用另一层涂覆的金属型表面,所述另一层可为聚合物、或者无定形碳的层。在当油膜变得不足时进行接触的所述表面之间的界面处产生磨损。

[0050] 金属型表面可为由纯金属例如锡(Sn)或铅(Pb)构成的表面。大多数时间,金属型表面为基于金属和至少一种其它金属或非金属元素的金属型合金。经常使用的合金是钢,铁(Fe)和碳(C)的合金。汽车工业中使用的轴承主要是这样的轴承:其支架由钢制成,为涂覆或者未涂覆有另外的金属合金的支架。

[0051] 根据本发明的构成金属表面的所述另外的金属合金为包括作为基础元素的锡(Sn)、铅(Pb)、铜(Cu)或铝(Al)的合金。镉(Cd)、银(Ag)或锌(Zn)也可为根据本发明的构成金属表面的金属合金的基础元素。将向这些基础元素添加选自锑(Sb)、砷(As)、铬(Cr)、铟(In)、镁(Mg)、镍(Ni)、铂(Pt)或硅(Si)的其它元素。

[0052] 优选的合金基于以下组合 Al/Sn、Al/Sn/Cu、Cu/Sn、Cu/Al、Sn/Sb/Cu、Pb/Sb/Sn、Cu/Pb、Pb/Sn/Cu、Al/Pb/Si、Pb/Sn、Pb/In、Al/Si、Al/Pb。优选的组合是组合 Sn/Cu、Sn/Al、Pb/Cu 或 Pb/Al。

[0053] 铜基和铅基合金是优选的合金,它们也被称作铜-铅或白色金属合金。

[0054] 根据另一实施方式,受磨损影响的表面是聚合物型表面。大多数时间,轴承由钢制成并且还包括该聚合物表面。可使用的聚合物为热塑性材料例如聚酰胺、聚乙烯、含氟聚合物例如四氟乙烯类特别是聚四氟乙烯(PTFE),或者热固性材料例如聚酰亚胺、酚醛塑料(或酚醛(PF)树脂)。

[0055] 根据另一实施方式,受磨损影响的表面是无定形碳型表面。大多数时间,轴承由钢制成并且还包括该无定形碳型表面。该无定形碳型表面也称作 DLC 或类金刚石碳或类金刚石涂层,其碳为 sp^2 和 sp^3 杂化。

[0056] 聚亚烷基二醇

[0057] 本发明中使用的润滑剂组合物包括至少一种聚亚烷基二醇 (PAG)。该聚亚烷基二醇通环氧乙烷和环氧丙烷的共聚获得、或者通过环氧丙烷的均聚获得。当其为通过仅环氧丙烷单元的均聚获得的聚亚烷基二醇时,该聚亚烷基二醇被称作聚丙二醇。

[0058] 根据本发明的组合物的聚亚烷基二醇为环氧乙烷和环氧丙烷聚合物或共聚物(无规或嵌段),其可根据申请 WO 2009/134716 第 2 页第 26 行-第 4 页第 12 行中描述的已知方法,例如通过醇引发剂对环氧乙烷或环氧丙烷的环氧键的进攻和反应增长而制备。

[0059] 可根据本发明使用的聚亚烷基二醇是以名称 SYNALOX™ 可商购得到的。

[0060] 优选地,所述 PAG 为环氧丙烷均聚物。

[0061] 当所述聚亚烷基二醇为环氧乙烷和环氧丙烷共聚物时,所述聚亚烷基二醇包括相对于聚亚烷基二醇的总质量的至少 60 质量%、优先地至少 70%、甚至更优先地至少 80%、甚至更优先地至少 90% 的由环氧丙烷得到的单元。

[0062] 实际上,主要由环氧乙烷得到的聚亚烷基二醇 (PAG) 不具有对于用于发动机油配方中而言足够亲脂性的性质。特别地,它们不能与其它矿物、合成或天然基础油组合使用。

[0063] 优先地,根据本发明的 PAG 的粘度指数 VI (根据标准 ASTM D2270 测量) 大于或等于 30、优先地大于或等于 65、甚至更优先地大于或等于 150、甚至更优先地大于或等于 300。

[0064] 优先地,根据标准 ASTM D 445 测量的在 40°C 下的粘度 (KV40) 为 20-800cSt、优选 30-400cSt、更优先 140-350cSt。

[0065] 优先地,根据标准 ASTM D 445 测量的在 100°C 下的粘度 (KV100) 为 5-150cSt、优选 10-100cSt、更优先 20-60cSt。

[0066] 优先地,根据标准 ASTM D4274 测量的重均分子量 M_w 为 200-6000g/mol、优选 400-4000g/mol、更优先 1100-2600g/mol。

[0067] 润滑剂组合物

[0068] 根据本发明的润滑剂组合物可包括相对于润滑剂组合物的总质量的 0.1-20 质量%、优选 0.2-15%、更优先 0.5-10%、甚至更优先 1-5%、甚至更优先 2-4% 的聚亚烷基二醇。

[0069] 令人惊讶地,本申请人已经证明,在润滑剂组合物中、特别是在用于发动机的组合物中使用这些聚亚烷基二醇使得可显著地降低混合动力车辆或者装备有启动-停止系统的微混合动力车辆的发动机中的连杆轴承的磨损,而不改变燃料消耗或者有利地同时降低燃料消耗。

[0070] 基础油

[0071] 根据本发明使用的润滑剂组合物包括一种或多种基础油,其通常占相对于所述润滑剂组合物的总质量的 50% -90 质量%、优选 60% -85%、更优先 65-80%、甚至更优先 70-75%。

[0072] 根据本发明的润滑剂组合物中使用的基础油可为单独的或者以混合物形式的如下概述的来自根据 API 分类中定义类别的 I-V 类的矿物或合成来源的油(或者它们的根据 ATIEL 分类的等同物)。此外,根据本发明的润滑剂组合物中使用的基础油可选自根据 ATIEL 分类的 VI 类的合成来源的油。

[0073]

	饱和物含量	硫含量	粘度指数(VI)
I 类矿物油	< 90%	> 0.03%	$80 \leq VI < 120$
II 类氢化裂解油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
III 类氢化裂解或 氢化异构化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	≥ 120
IV 类	聚 α -烯烃(PAO)		
V 类	未包括在 I-IV 类的基础物中的酯以及其它基础物		

[0074]

VI 类*	聚内烯烃(PIO)
-------	-----------

[0075] * 仅针对 ATIEL 分类

[0076] 这些油可为植物、动物或矿物来源的油。根据本发明的矿物基础油包括通过如下获得的所有类型的基础物：原油的常压和真空蒸馏，之后进行精炼操作例如溶剂萃取（提取）、脱沥青、溶剂脱蜡、氢化处理、氢化裂解和氢化异构化、氢化精制。

[0077] 根据本发明的组合物的基础油也可合成油，例如，羧酸和醇的一些酯，或聚 α -烯烃。用作基础油的聚 α -烯烃例如由具有 4-32 个碳原子的单体（例如辛烯、癸烯）获得，且为 1.5-15cSt 的在 100℃ 下的粘度（根据标准 ASTM D 445 测量）。它们的重均分子量典型地为 250-3000 (ASTM D5296)。

[0078] 也可使用合成油和矿物油的混合物，例如在配制多级油时，使得可防止冷启动问题。

[0079] 其它添加剂

[0080] 此外，所述润滑剂组合物可包括粘度指数 (VI) 改进剂聚合物例如聚合物酯，烯烃共聚物 (OCP)，苯乙烯、丁二烯或异戊二烯均聚物或共聚物，聚甲基丙烯酸酯 (PMA)。

[0081] 根据本发明的润滑剂组合物可包含相对于所述润滑剂组合物的总质量的约 0-20%、或者 5-15%、或者 7-10 质量%的粘度指数改进剂聚合物，所述粘度指数改进剂聚合物例如选自聚合物酯，烯烃共聚物 (OCP)，苯乙烯、丁二烯或异戊二烯均聚物或共聚物，聚甲基丙烯酸酯 (PMA)。

[0082] 根据本发明的润滑剂组合物优先地具有大于 130、优先地大于 140、优先地大于 150 的根据 ASTM D2270 测量的粘度指数或 VI 值。

[0083] 优先地，根据本发明的润滑剂组合物具有 3.8cSt-26.1cSt、优选 5.6-12.5cSt 的根据标准 ASTM D445 的在 100℃ 下的运动粘度 (KV100)，根据 SAE J300 分类，其对应于在高温下的等级 20 (5.6-9.3cSt) 或 30 (9.3-12.5cSt)。

[0084] 优先地，根据本发明的润滑剂组合物特别是根据 SAE J 300 分类的在低温下的等级 0W 或 5W 或者在高温下的等级 20 或 30 的多级发动机润滑剂组合物。

[0085] 此外，根据本发明使用的用于发动机的润滑剂组合物可包含对于用作发动机油而言合适的所有类型的添加剂。

[0086] 这些添加剂可单独地引入和 / 或包括在用于商业润滑剂的配方中的添加剂包中，具有如 ACEA (欧洲汽车制造商协会) 和 / 或 API (美国石油学会) 所定义的性能水平。这

些添加剂包（或添加剂组合物）为包括约 30 重量%的稀释基础油的浓缩物。

[0087] 因此，根据本发明的润滑剂组合物可特别地且非限制性地包含抗磨和极压添加剂、抗氧化剂、高碱性（overbased）或非高碱性的清洁剂、倾点改进剂、分散剂、消泡剂、增稠剂等。

[0088] 抗磨和极压添加剂通过如下保护摩擦表面：形成吸附于这些表面上的保护膜。最常用的是二硫代磷酸锌或 ZnDTP。在该类别中还存在多种含磷化合物、含硫化合物、含氮化合物、含氯化合物和含硼化合物。

[0089] 存在各种各样的抗磨添加剂，但是用作发动机油的润滑剂组合物中最常使用的类别是如下的类别：磷酰含硫添加剂，例如金属烷基硫代磷酸盐、特别是烷基硫代磷酸锌、和更特别地二烷基二硫代磷酸锌或 ZnDTP。优选的化合物具有式 $\text{Zn}((\text{SP}(\text{S})(\text{OR}_9)(\text{OR}_{10}))_2$ ，其中 R_9 和 R_{10} 是线型或支化的、饱和或不饱和的烃基（烷基）（优选地包括 1-18 个碳原子）。ZnDTP 典型地以相对于所述润滑剂组合物的总质量的约 0.1-2 质量%的水平存在。

[0090] 胺磷酸盐和多硫化物、特别是含硫的烯烃也是常用的抗磨添加剂。

[0091] 抗磨和极压添加剂通常以如下水平存在于发动机润滑剂组合物中：相对于所述润滑剂组合物的总质量的 0.5-6 质量%、优选 0.7-2%、优选 1-1.5%。

[0092] 抗氧化剂延缓：使用中油的降解、可导致沉积物形成的降解、淤泥的存在、或者润滑剂组合物的粘度的升高。它们起到自由基抑制剂或氢过氧化物破坏剂的作用。在常用的抗氧化剂中，存在酚和氨基型抗氧化剂。

[0093] 酚抗氧化剂可为无灰的，或者为中性或碱性金属盐的形式。典型地，这些为包含位阻的羟基的化合物，例如当两个羟基处于彼此的邻位或对位或者酚被包括至少 6 个碳原子的烷基取代时。

[0094] 氨基化合物为另一类抗氧化剂，其可单独使用或者任选地与酚抗氧化剂组合使用。典型实例为式 $\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}\text{N}$ 的芳族胺，其中 R_{11} 为脂族基团、或者任选地取代的芳族基团， R_{12} 为任选地取代的芳族基团， R_{13} 为氢、或者烷基或芳基、或者式 $\text{R}_{14}\text{S}(\text{O})_x\text{R}_{15}$ 的基团，其中 R_{14} 和 R_{15} 为亚烷基、亚烯基或者亚芳烷基，和 x 为等于 0、1 或 2 的整数。

[0095] 作为抗氧化剂，也使用硫化的烷基酚或者它们的碱金属和碱土金属盐。

[0096] 另一类抗氧化剂是油溶性的铜化合物抗氧化剂，例如硫代-或二硫代磷酸铜、铜和羧酸的盐、二硫代氨基甲酸铜、磺酸铜、酚铜和乙酰丙酮铜。使用琥珀酸或酞的铜（I）和（II）盐。

[0097] 单独的或者以混合物形式的这些化合物典型地以如下量存在于发动机润滑剂组合物中：相对于所述润滑剂组合物的总质量的 0.1-5 质量%、优选 0.3-2 质量%、甚至更优选 0.5-1.5 质量%。

[0098] 清洁剂通过使氧化和燃烧副产物溶解而减少金属部件表面上的沉积物形成，并且容许源自燃烧和在润滑剂组合物中存在的一些酸杂质的中和。

[0099] 润滑剂组合物的配方中常用的清洁剂典型地为包括长的亲脂性烃链和亲水性头部的阴离子化合物。缔合的阳离子典型地为碱金属或碱土金属的金属阳离子。

[0100] 清洁剂优选地选自羧酸的碱金属或碱土金属盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐、以及酚盐，优选钙、镁、钠或钡的。

[0101] 这些金属盐可以约化学计量量或者过量地（以大于化学计量量的量）包含金属。

在后一情况下,我们涉及所谓的高碱性清洁剂。

[0102] 为清洁剂提供其高碱性特性的过量金属以如下形式存在:不溶于油中的金属盐,例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐,优选碳酸盐,优选钙、镁、钠或钡的。

[0103] 根据本发明的润滑剂组合可包含本领域技术人员已知的、中性或高碱性的所有类型的清洁剂。清洁剂或多或少的高碱性特性通过 BN(碱值)表征,所述 BN(碱值)根据标准 ASTM D2896 测量并且以 mg KOH/g 表示。中性清洁剂具有约 0-80mg KOH/g 的 BN。高碱性清洁剂,对它们来说,具有典型地约 150mg KOH/g 或更高、或者甚至 250mg KOH/g 或 450mg KOH/g 或更高的 BN 值。包含清洁剂的润滑剂组合物的 BN 通过标准 ASTM D2896 测量并且以 mg KOH/g 润滑剂组合物表示。

[0104] 优选地,调节根据本发明的润滑剂组合物中包含的清洁剂的量,使得根据标准 ASTM D2896 测量的所述油的 BN 在 5 和小于或等于 20mg KOH/g 润滑剂组合物之间、优选地在 8 和 15mg KOH/g 润滑剂组合物之间。

[0105] 倾点降低剂添加剂通过减缓蜡晶(paraffin crystal)的形成而改善润滑剂组合物的低温行为。这些为例如烷基聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、多芳基酰胺、多烷基酚、多烷基萘、烷基化的聚苯乙烯。它们通常以如下水平存在于根据本发明的润滑剂组合物中:相对于润滑剂组合物质量的 0.1-0.5 质量%。

[0106] 分散剂例如琥珀酰亚胺、PIB(聚异丁烯)琥珀酰亚胺、曼尼希碱保证由在润滑剂组合物使用时所形成的氧化副产物构成的不溶性固体污染物被保持悬浮和被除去。分散剂水平典型地为相对于所述润滑剂组合物的总质量的 0.5-10 质量%、优选 1-5%。

[0107] 根据本发明的润滑剂组合物还可包括摩擦改性剂,例如选自有机钼化合物的摩擦改性剂。如它们的名称所指示地,这些化合物为基于钼、碳和氢的化合物,但是在这些化合物中也存在硫和磷、以及氧和氮。

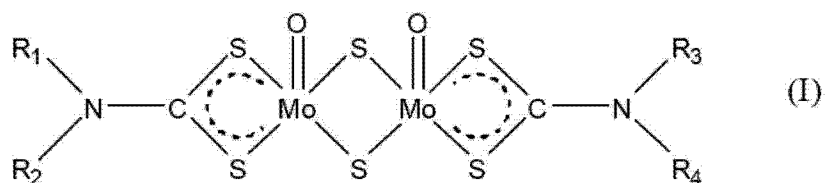
[0108] 根据本发明的润滑剂组合物中使用的有机钼化合物为,例如,二硫代磷酸钼;二硫代氨基甲酸钼;二硫代次磷酸钼(二硫代亚磷酸钼, molybdenum dithiophosphinate);黄原酸钼;硫代黄原酸钼;和各种有机钼络合物,例如羧酸钼、钼酯、钼酰胺,其可通过氧化钼或者钼酸铵与脂肪、甘油酯或脂肪酸、或者脂肪酸衍生物(酯、胺、酰胺等)的反应而获得。

[0109] 用于根据本发明的润滑剂组合物中的有机钼化合物例如描述于申请 EP2078745 第 [0036] 段-第 [062] 段中。

[0110] 优选的有机钼化合物为二硫代磷酸钼和/或二硫代氨基甲酸钼。

[0111] 特别地,二硫代氨基甲酸钼已经被证明与聚亚烷基二醇组合用于降低轴承的磨损非常有效。这些二硫代氨基甲酸钼的通式为以下通式(I),其中 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 彼此独立地为包括 4-18 个、优先 8-13 个碳原子的饱和或不饱和的、线型或支化的烃基(烷基)。

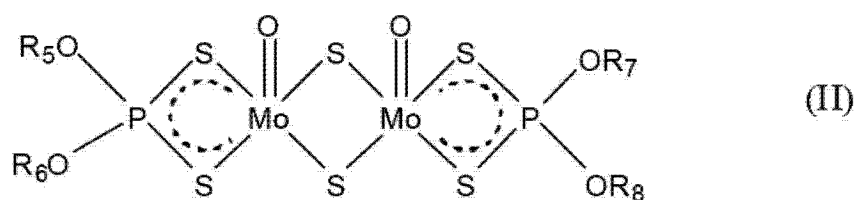
[0112]



[0113] 这同样适用于二硫代磷酸钼。这些二硫代磷酸钼的通式为以下通式(II),其中 R_5 、 R_6 、 R_7 或 R_8 彼此独立地为包括 4-18 个、优先 8-13 个碳原子的饱和或不饱和的、线型或支化

的烃基（烷基）。

[0114]



[0115] 根据本发明的润滑剂组合物可包括相对于润滑剂组合物的总质量的 0.1-10 质量%、优选 0.5-8%、更优先 1-5%、甚至更优先 2-4% 的有机钼化合物。

[0116] 根据本发明的润滑剂组合物中使用的有机钼化合物包括相对于有机钼化合物的总质量的 1-30 质量%、优选 2-20%、更优先 4-10%、甚至更优先 8-5% 的钼。

[0117] 根据本发明可使用的有机钼化合物包括相对于有机钼化合物的总质量的 1-30 质量%、优选 2-20%、更优先 4-10%、甚至更优先 8-5% 的硫。

[0118] 根据本发明的润滑剂组合物中使用的有机钼化合物包括相对于有机钼化合物的总质量的 1-10 质量%、优选 2-8%、更优先 3-6%、甚至更优先 4-5% 的磷。

[0119] 实施例

[0120] 通过由在 150 小时期间的接连的 12,000 次停止 / 启动循环构成的试验模拟在装备有启动 - 停止系统的发动机的轴承上的加剧的 (aggravated) 磨损：

[0121] 1) 启动发动机，

[0122] 2) 以空转速度运行 10 秒，

[0123] 3) 停止发动机，

[0124] 重复顺序 1-3。

[0125] 所试验的系统包括从 1750 到 2500rpm 具有 200Nm 的最大扭矩的 4 缸柴油发动机。其为启动 - 停止型并且在车辆的离合器和变速箱之间包括启动机 - 交流发电机。在这些试验中，将发动机润滑剂组合物保持在约 100°C。通过常规的放射性示踪剂技术监测磨损，所述放射性示踪剂技术由如下组成：对待测试其磨损的连杆轴承的表面进行辐射，和在测试期间，测量用于发动机的发动机润滑剂组合物的放射性的升高，即润滑剂组合物被受辐射的金属颗粒加载的速率。该速率与轴承上的磨损率（速率）成正比。

[0126] 结果基于这些破坏速率的对比分析（参照润滑剂组合物和待测试的润滑剂组合物）并且通过如下验证：与参照润滑剂组合物的比较，以体现对于损坏速率而言正的（积极的，positive）或负的（消极的，negative）表面适应 (adaption) 因素 (element)。

[0127] 将所测试的润滑剂组合物的破坏速率全部与参照润滑剂组合物的破坏速率进行比较并且以该速率的%比率（下表 I 中表示为磨损）的形式量化。

[0128] 润滑剂组合物 A 为等级 5W30 的参照润滑剂组合物。

[0129] 润滑剂组合物 B 为具有由环氧丙烷的均聚 (100% PO) 得到的聚亚烷基二醇的润滑剂组合物。该聚亚烷基二醇的分子质量为 400g/mol (ASTM D4274)，其粘度指数为 65 (ASTM D2270)，其 KV40 为 30cSt (ASTM D445)，其 KV100 为 5cSt (ASTM D445)。

[0130] 所测试的润滑剂组合物的质量组成和性质汇总于下表 I 中：

[0131] 表 I

[0132]

	A	B
基础油 1*	70%	68%
添加剂包	12.3%	12.3%
粘度指数改进聚合物	16.6%	16.6%
抗氧化剂	0.8%	0.8%
PPD	0.3%	0.3%
PAG 100% PO	—	2%
HTHS (高温高剪切), mPa. s, ASTM D4741	3.5	3.5
KVI00, cSt, ASTM D445	12.04	11.8
CCS (冷曲柄模拟器) -30°C, mPa. s, ASTM D5293	6360	6400
SAE 等级	5W30	5W30
磨损	100%	46%

[0133] * 不包括用于稀释添加剂包的基础油

[0134] 所使用的基础油为 III 类基础油的混合物, 其具有等于 171 的粘度指数。

[0135] 所使用的粘度指数改进聚合物为质量 M_w 等于 139,700 (根据标准 ASTM D5296 测量)、质量 M_n 等于 133,000 的 M_n (根据标准 ASTM D5296 测量)、具有等于 1.1 的多分散指数的线型苯乙烯 / 丁二烯聚合物, 以在 III 类基础油中的 8% 活性材料。

[0136] 抗氧化剂为烷基芳基胺结构的包含胺的抗氧化剂。

[0137] PPD 或倾点降低剂为聚甲基丙烯酸酯型的。

[0138] 所使用的添加剂包包括抗磨添加剂、抗氧化剂、分散剂和标准清洁剂。

[0139] 注意到, 将聚亚烷基二醇用于组合物 B 中使得与润滑剂组合物 A 相比可降低磨损。