



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1872969 B

(45) 授权公告日 2012.07.18

(21) 申请号 200610088528.4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2006.06.01

US 2005/0070444 A1, 2005.03.31, 说明书第

1 页第 0007 段 - 第 10 页第 0176 段。

(30) 优先权数据

05270020.0 2005.06.01 EP

审查员 由元

(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 J·A·古铁雷斯 M·L·阿莱西

N·Z·迪格斯 R·斯科特

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 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10M 137/10 (2006.01)

C10M 135/10 (2006.01)

C10M 135/18 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

一种改进润滑内燃机曲轴箱用润滑油组合物的密封材料相容性和 / 或铜腐蚀性的方法, 该方法包括向所述润滑油组合物中加入次要量的未氢化的 (不饱和的) 烯烃聚合物的步骤。此外描述了用于发动机和变速箱的润滑油组合物, 该组合物含有硫和 / 或水杨酸皂以及次要量的未氢化 (不饱和的) 聚合物, 该组合物与丁腈橡胶发动机和变速箱密封材料以及含铜的发动机和变速箱部件可相容。

1. 一种含有至少 0.15 质量%硫含量的润滑油组合物,其包含主要量的润滑粘度油、次要量的包括至少一种具有硫含量的添加剂的添加剂、次要量的具有 450-2300 数均分子量的未氢化烯烃聚合物,和提供以每千克组合物计至少 9mmol 水杨酸皂的水杨酸盐清净剂。

2. 权利要求 1 所述的润滑油组合物,其中未氢化烯烃聚合物的数均分子量为 450-1300。

3. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中未氢化烯烃聚合物的存在量为 0.2-10 质量%。

4. 权利要求 3 所述的润滑油组合物,其中未氢化烯烃聚合物的存在量为 0.5-5.0 质量%。

5. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中以组合物的总质量为基础,该润滑油组合物具有 1.9 质量%或更小的硫酸盐灰分含量。

6. 权利要求 5 所述的润滑油组合物,其中以组合物的总质量为基础,该润滑油组合物具有 1.1 质量%或更小的硫酸盐灰分含量。

7. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中以组合物的总质量为基础,该润滑油组合物具有小于 1250ppm 的磷含量。

8. 权利要求 7 所述的润滑油组合物,其中以组合物的总质量为基础,该润滑油组合物具有 500-850ppm 的磷含量。

9. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中该润滑油组合物包含为所述组合物提供 0.08-0.35 质量%的氮的含氮分散剂和 / 或分散型粘度改进剂。

10. 权利要求 9 所述的润滑油组合物,其中含氮分散剂是无灰琥珀酰亚胺,其由从聚丁烯和马来酸酐通过热反应方法既不用氯气也不用含氯原子的化合物而制备的聚异丁烯琥珀酸酐得到。

11. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中该润滑油组合物包含选自二烷基二硫代磷酸金属盐、磺酸盐清净剂、硫化酚盐清净剂、钼-硫化合物和无灰二硫代氨基甲酸盐的含硫添加剂。

12. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中未氢化烯烃聚合物是聚丁烯。

13. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中未氢化烯烃聚合物是聚异丁烯。

14. 权利要求 1 或 2 所述的润滑油组合物,其中水杨酸盐清净剂提供以每千克组合物计 12-50mmol 水杨酸皂。

润滑油组合物

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及一种改进用于发动机曲轴箱和变速箱中的润滑油组合物的密封材料相容性、尤其是具有显著的硫含量和 / 或水杨酸皂 (salicylate soap) 含量的润滑油组合物的密封材料相容性的方法, 以及涉及在含有丁腈橡胶密封材料的发动机和变速箱中显示提高的密封材料相容性的具有显著硫含量和 / 或水杨酸皂含量的润滑油组合物。本发明进一步涉及一种改进用于发动机曲轴箱和变速箱中的润滑油组合物的铜腐蚀性、尤其是具有显著硫含量的润滑油组合物的铜腐蚀性的方法, 以及涉及显示提高的密封材料相容性和铜腐蚀性的具有显著硫含量的润滑油组合物。

[0003] 发明背景

[0004] 用于润滑内燃机发动机和变速箱的润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的基础油、或此类油的混合物、以及用于改进所述油性能特性的添加剂。例如, 添加剂被用于提高清净能力, 减少发动机磨损, 提供抵抗热和氧化的稳定性, 减少油耗, 抑制腐蚀, 充当分散剂, 以及减少摩擦损失。一些添加剂可提供多重益处, 例如分散剂 - 粘度改进剂。许多基础油含有硫, 以及许多常用于发动机和变速箱润滑油组合物中的极其有效的添加剂也含有硫, 所述添加剂包括二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)、某些钼 - 硫化合物、无灰二硫代氨基甲酸酯 (酯) 和磺酸盐以及一些酚盐清净剂, 并且对所述配制润滑油的整体硫含量具有贡献。

[0005] 现代内燃机和变速箱包括许多由丁腈橡胶材料形成的垫圈和其他密封材料。已经发现润滑油的硫会促使材料劣化。在用于其发动机中的曲轴箱润滑油检验合格之前, 发动机制造商 (时常称作“原始设备制造商”或“OEMs”) 要求通过许多性能测试, 包括与发动机密封材料的相容性测试。另外怀疑高含量的来自水杨酸盐清净剂的水杨酸皂可能促使丁腈橡胶密封材料的劣化, 尤其是在“低灰分”润滑油中。因此, 希望提供改进润滑油组合物、尤其是具有显著硫含量和 / 或高含量水杨酸皂的润滑油组合物的密封材料相容性的方法, 以及提供具备提高的密封材料相容性的具有显著硫含量和 / 或高含量水杨酸皂的润滑油组合物。

[0006] 已经发现润滑油中的硫会导致铜腐蚀。在授予检验合格之前, OEMs 还要求润滑油组合物通过铜腐蚀测试。因此, 希望提供改进润滑油组合物、尤其是具有显著硫含量的润滑油组合物的铜腐蚀性的方法, 以及提供具备改进的铜腐蚀性的具有显著硫含量的润滑油组合物。

[0007] 发明概述

[0008] 现在已经发现向润滑油组合物中添加次要量的未氢化烯烃聚合物 (共聚物) 例如聚异丁烯可改进该润滑油组合物与丁腈橡胶发动机和变速箱密封材料之间的相容性, 尤其对于含有显著量的硫、例如大于约 0.10 质量%、如大于约 0.15 质量%、特别是大于约 0.20 质量%的硫含量和 / 或显著量的来自水杨酸盐清净剂的水杨酸皂、例如以每千克成品润滑油计 9mmol 或更多、特别是 18mmol 或更多、更特别地 24mmol 或更多水杨酸皂的润滑油组合物而言。另外已经发现向润滑油组合物中添加次要量的未氢化烯烃聚合物 (共聚物) 例如聚异丁烯可改进润滑油组合物的铜腐蚀性, 尤其是改进含有显著量的硫、例如大于约 0.10

质量%、如大于约 0.15 质量%、特别是大于约 0.20 质量%的硫含量的润滑油组合物的铜腐蚀性。

[0009] 因此,在第一方面中,本发明涉及一种改进用于润滑内燃机或发动机变速箱的润滑油组合物的密封材料相容性的方法,该方法包括向上述润滑油组合中加入次要量的未氢化的(不饱和的)烯烃聚合物(共聚物)。

[0010] 在第二方面中,本发明涉及第一方面的方法,其中所述润滑油组合物含有显著的硫含量,例如大于约 0.10 质量%、特别地大于约 0.15 质量%、如大于约 0.18 质量%、更特别地大于约 0.20 质量%的硫含量,以及包含主要量的润滑粘度油;次要量的至少一种含硫添加剂;以及约 0.5 质量% - 约 10.0 质量%的未氢化烯烃聚合物(共聚物),其中所有质量百分比以所述润滑油组合物的总质量计。

[0011] 在第三方面中,本发明涉及第一方面的方法,其中所述润滑油组合物包含主要量的润滑粘度油;次要量的至少一种水杨酸盐清净剂,其量向所述润滑油组合中引入以每千克润滑油组合物计 9mmol 或更多、特别地 18mmol 或更多、更特别地 24mmol 或更多的水杨酸皂;以及约 0.5 质量% - 约 10.0 质量%的未氢化烯烃聚合物(共聚物),其中所有质量百分比以所述润滑油组合物的总质量计。

[0012] 在第四方面中,本发明涉及一种润滑油组合物,其含有显著的硫含量,例如大于约 0.10 质量%、特别地大于约 0.15 质量%、如大于约 0.18 质量%、更特别地大于约 0.20 质量%的硫含量,其包含主要量的润滑粘度油;次要量的至少一种含硫添加剂;以及约 0.5 质量% - 约 10.0 质量%的未氢化烯烃聚合物(共聚物),其中所有质量百分比以所述润滑油组合物的总质量计。

[0013] 在第五方面中,本发明涉及一种润滑油组合物,其包含主要量的润滑粘度油;次要量的至少一种水杨酸盐清净剂,其量向所述润滑油组合中引入以每千克润滑油组合物(成品润滑油)计 9mmol 或更多、特别地 18mmol 或更多、更特别地 24mmol 或更多的水杨酸皂;以及约 0.5 质量% - 约 10.0 质量%的未氢化烯烃聚合物(共聚物),其中所有质量百分比以所述润滑油组合物的总质量计。

[0014] 在第六方面中,本发明涉及第二方面的方法或第四方面的润滑油组合物,其中所述含硫添加剂是一种或多种二烷基二硫代磷酸金属盐(如 ZDDP)、磺酸盐清净剂、硫化的酚盐清净剂、钼-硫化合物和无灰二硫代氨基甲酸盐(酯)。

[0015] 在第七方面中,本发明涉及第二方面的方法或第四方面的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物进一步包含其量向所述润滑油组合中引入以每千克成品润滑油计至少约 9mmol 水杨酸皂的水杨酸盐清净剂,以及优选地具有不大于约 1.1 质量%、更优选不大于 1.05 质量%的硫酸盐灰分含量。

[0016] 在第八方面中,本发明涉及第三方面的方法或第五方面的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物含有显著的硫含量,例如大于约 0.10 质量%、特别地大于约 0.15 质量%、如大于约 0.18 质量%、更特别地大于约 0.20 质量%的硫含量。

[0017] 在第九方面中,本发明涉及一种改进用于润滑内燃机或发动机变速的润滑油组合物的铜腐蚀性的方法,该方法包括向上述润滑油组合中添加次要量的未氢化的(不饱和的)烯烃聚合物(共聚物)。

[0018] 在第十方面中,本发明涉及第九方面的方法,其中所述润滑油组合物含有显著的

硫含量,例如大于约 0.10 质量%、特别地大于约 0.15 质量%、如大于约 0.18 质量%、更特别地大于约 0.20 质量%的硫含量,以及包含主要量的润滑粘度油;次要量的至少一种含硫添加剂;和约 0.5 质量% - 约 10.0 质量%的未氢化烯烃聚合物(共聚物),其中所有质量百分比以所述润滑油组合物的总质量计。

[0019] 在第十一方面中,本发明涉及第十方面的方法,其中所述含硫添加剂是一种或多种二烷基二硫代磷酸金属盐(如 ZDDP)、磺酸盐清净剂、硫化的酚盐清净剂、钼-硫化合物和无灰二硫代氨基甲酸盐(酯)。

[0020] 在第十二方面中,本发明涉及一种用于制备第四方面的润滑油组合物的浓缩物,其包含油质载体、未氢化烯烃聚合物(共聚物)、以及一种或多种含硫添加剂。

[0021] 在第十三方面中,本发明涉及一种用于制备第五方面的润滑油组合物的浓缩物,其包含油质载体、未氢化烯烃聚合物(共聚物)、以及一种或多种水杨酸盐清净剂。

[0022] 参照下列的详细说明将理解本发明其他的和进一步的目的、优点和特征。

[0023] 发明详述

[0024] 本发明的润滑油组合物用于润滑内燃机、优选压缩点火式(柴油)发动机、更优选压缩点火式重型柴油机的曲轴箱。必须特别配制用于柴油机应用、特别是重型柴油机的曲轴箱润滑油组合物以满足上述应用的性能要求。

[0025] 可用于本发明范围中的润滑粘度油可以选自天然润滑油、合成润滑油及其混合物。在粘度方面该润滑油可以从轻馏分矿物油至重质润滑油,例如汽油发动机润滑油、矿物润滑油和重型柴油。通常,所述油的粘度在 100℃ 下测得为约 2 厘沱 - 约 40 厘沱,尤其是约 4 厘沱 - 约 20 厘沱。

[0026] 天然油包括动物油和植物油(如蓖麻油、猪油);煤油和加氢精制、溶剂处理或酸处理的链烷型、环烷型和混合的链烷-环烷型矿物油。源自煤或页岩的润滑粘度油也充当可用的基础油。

[0027] 合成润滑油包括烃油和卤代烃油例如聚合的和互聚的烯烃(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(如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯);多聚苯(如联苯、三联苯、烷基化多聚酚);以及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。此外可用的是源自气体至液体方法来自费-托合成烃的合成油,其通常称作气体至液体基础油或“GTL”基础油。

[0028] 已经通过酯化、醚化等使其端羟基改性的环氧烷聚合物和互聚物及其衍生物构成另一类已知的合成润滑油。其实例是通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制备的聚氧化烯聚合物,以及聚氧化烯聚合物的烷基醚和芳基醚(如分子量为 1000 的甲基聚异丙二醇醚或分子量为 1000-1500 的聚乙二醇的二苯醚);以及其单和多羧酸酯,例如四甘醇的乙酸酯、混合 C₃-C₈ 脂肪酸酯和 C₁₃ 含氧酸二酯。

[0029] 另一类合适的合成润滑油包括二羧酸(如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、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)与多种醇(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。上述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、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯、以及通过使 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四甘醇和 2 摩尔 2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0030] 可用作合成油的酯类还包括由 C_5 - 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、二聚季戊四醇和三聚季戊四醇制成的那些。

[0031] 硅基油例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基硅氧烷油和硅酸酯油构成另一类可用的合成润滑油；上述油包括硅酸四乙酯、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。其他合成润滑油包括含磷酸类的液体酯(如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸的二乙酯)和聚合的四氢呋喃。

[0032] 基础油的其他实例是气体至液体(“GTL”)基础油,即该基础油可以是源自从包含氢气和一氧化碳的合成气体用费-托催化剂制成的费-托合成烃的油。这些烃通常需要进一步加工以便可用作基础油。例如,可以通过所属领域已知的方法将其加氢异构化;加氢裂化和加氢异构化;脱蜡;或加氢异构化和脱蜡。

[0033] 所述润滑粘度油可以包括 I 类、II 类或 III 类基础料或上述基础料的基础油混合物。优选地,所述润滑粘度油是 II 类或 III 类基础料,或其混合物,或 I 类基础料与一种或多种 II 类和 III 类的混合物。优选地,主要量的所述润滑粘度油是 II 类、II 类、IV 类或 V 类基础料,或其混合物。在一个特别的实施方式中,优选大于 50 质量%、如大于 60 质量%的所述润滑粘度油是矿物油。所述基础料或基础料混合物优选具有至少 65%、更优选至少 75%、如至少 85%的饱和物含量。最优选地,所述基础料或基础料混合物具有大于 90%的饱和物含量。优选地,所述油或油混合物具有不大于 0.5 质量%(例如约 0.001-约 0.5 质量%)、如不大于 0.1 质量%(例如约 0.001-约 0.1 质量%)、优选约 0.005-约 0.05 质量%的硫含量。

[0034] 优选地通过 Noack 挥发性测试 (ASTM D5880) 测得的所述油或油混合物的挥发性为小于或等于 30 质量%、优选小于或等于 25 质量%、更优选小于或等于 20 质量%、最优选小于或等于 16 质量%。优选地,所述油或油混合物的粘度指数 (VI) 是至少 85、优选至少 100、更优选至少约 105-140。

[0035] 本发明中基础料和基础油的定义与美国石油协会 (API) 出版物“发动机油授权与认证体系 (Engine Oil Licensing and Certification System)”, Industry Services Department, 第 14 版, 1996 年 12 月, 附录 1, 1998 年 12 月 中的定义相同。所述出版物将基础料分类如下:

[0036] a) I 类基础料包含小于 90%的饱和物和 / 或大于 0.03%的硫, 以及采用表 I 中说明的测试方法具有大于或等于 80 且小于 120 的粘度指数。

[0037] b) II 类基础料包含大于或等于 90%的饱和物及小于或等于 0.03%的硫, 以及采用表 I 中说明的测试方法具有大于或等于 80 且小于 120 的粘度指数。

[0038] c) III 类基础料包含大于或等于 90%的饱和物及小于或等于 0.03%的硫, 以及采用表 I 中说明的测试方法具有大于或等于 120 的粘度指数。

[0039] d) IV 类基础料是聚 α -烯烃 (PAO)。

[0040] e) V 类基础料包括不包括在 I、II、III 或 IV 类中的所有其他基础料。

[0041] 表 I- 基础料的分析方法

[0042]

性能	测试方法
饱和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

[0043] 可用于本发明实践中的未氢化烯烃聚合物（共聚物）优选是一种或多种无环烯烃单体的聚合物或共聚物。一般而言，可用于本发明中的未氢化烯烃聚合物（共聚物）以每条聚合物链计具有或平均具有约一个双键。

[0044] 可以通过在包含至少一种茂金属（即环戊二烯基-过渡金属化合物）和铝氧烷（alumoxane）化合物的催化剂体系存在下聚合 α -烯烃单体、或 α -烯烃单体混合物、或含有乙烯和至少一种 C_3 - C_{28} α -烯烃单体的混合物而制成所述聚合物（共聚物）。采用该方法，可以提供其中 95% 或更多的聚合物链具有端乙叉基型（ethenylidene-type）不饱和度的聚合物。可以通过 FTIR 光谱分析、滴定或 C^{13} NMR 来确定显示端乙叉基不饱和度的聚合物链的百分比。该后一类的互聚物可以由式 $POLY-C(R^1) = CH_2$ 来表征，其中 R^1 是 C_1 - C_{26} 烷基、优选 C_1 - C_{18} 烷基、更优选 C_1 - C_8 烷基、和最优选 C_1 - C_2 烷基（如甲基或乙基），以及其中 POLY 代表聚合物链。 R^1 烷基的链长可根据选择用于聚合的单体而变化。次要量的所述聚合物链可以包含端乙烯基不饱和度，即 $POLY-CH = CH_2$ ，以及一部分的所述聚合物可以包含内部单不饱和度，例如 $POLY-CH = CH(R^1)$ ，其中 R^1 如上所定义。可以通过已知的茂金属化学制备这些端不饱和互聚物，也可以如 U. S. 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。

[0045] 另一类可用的聚合物（共聚物）是通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合制成的聚合物（共聚物）。来自此类的常见聚合物（共聚物）包括通过在路易斯酸催化剂如三氯化铝或三氟化硼（优选三氯化铝）的存在下使得具有约 35- 约 75wt% 的丁烯含量和约 30- 约 60wt% 的异丁烯含量的 C_4 精炼厂料流聚合而得到的聚异丁烯。一种制备聚正丁烯的单体的优选来源是石油进料流如提余液 II。本领域中已公开这些进料，例如在 U. S. 专利 4, 952, 739 中公开的。聚异丁烯是本发明中一种最优选的聚合物，因为其易于通过从丁烯料流的阳离子聚合（如用 $AlCl_3$ 或 BF_3 催化剂）获得。上述聚异丁烯通常包含位于所述链上的以每条聚合物链计约一个烯键式双键的残留不饱和度。一个优选的实施方式利用从纯的异丁烯料流或提余液 I 料流制成的聚异丁烯来制备具有端亚乙烯基（vinylidene）烯烃的反应性异丁烯聚合物。优选地，称作高反应性聚异丁烯（HR-PIB）的这些聚合物具有至少 65%、如 70%、更优选至少 80%、最优选至少 85% 的端亚乙烯基含量。例如在 U. S. 专利 4, 152, 499 中描述了上述聚合物的制备。HR-PIB 是已知的，可以商品名 Glissopal™（来自 BASF）和 Ultravis™（来自 BP-Amoco）市售获得 HR-PIB。

[0046] 在另一实施方式中，所述未氢化烯烃聚合物（共聚物）例如聚异丁烯具有至多 10%、如 5-10% 的带有端双键（或端乙叉基型或端亚乙烯基不饱和度）的聚合物链。所述聚合物被认为不是高反应性的，市售可得的聚合物的实例是属于商品名 Napvis™（来自 BP-Amoco）的，并且一般通过用三氯化铝作为催化剂聚合得到。

[0047] 优选地所述聚合物（共聚物）源自一种或多种具有 2-10 个、如 3-8 个碳原子的烯

烃的聚合。一类特别优选的烯烃是丁烯,有利地是异丁烯。

[0048] 可用于本发明中的未氢化烯烃聚合物(共聚物)的数均分子量优选是约 450-约 2300,如约 450-约 1300,优选约 450-约 950。可以通过若干已知技术测定分子量。用于上述测定的一种适宜方法是通过凝胶渗透色谱(GPC),其附加提供分子量分布信息(参见 W.W.Yau, J.J.Kirkland 和 D.D.Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979)。此外,优选根据 ASTM D445 测量的所述未氢化烯烃聚合物在 100°C 下的运动粘度是至少 9 或 15,如 100 或 150 至 3000,有利地 200 至 2500 或 2700 mm² s⁻¹。在本发明的一个实施方式中,发现数均分子量为 450-2300 和 100°C 下的运动粘度为约 200-2400 mm² s⁻¹ 的聚异丁烯聚合物可提供特别有利的性能。本发明的润滑油组合物可以包含约 0.2-约 10.0 质量%、如约 0.3-约 5.0 质量%、特别地约 0.5-约 3.0 质量%、优选约 1.0-约 2.5 质量%的未氢化烯烃聚合物。

[0049] 分散剂(或分散添加剂)例如无灰(即不含金属)分散剂使得在使用过程中由于氧化产生的固体和液体杂质处于悬浮状态,从而防止油泥絮凝和沉淀或沉积在金属部件上;其包含具有能够与待分散颗粒缔合的极性头的长链烃类以赋予油溶性。值得注意的一类是烃取代的琥珀酰亚胺。

[0050] 一般而言,与含金属的(因而是形成灰分的)清净剂对照,无灰分散剂燃烧时基本上不形成灰分。这里也将硼化的、不含金属的分散剂视为无灰分散剂。“基本上无灰分”意味着所述分散剂可以在燃烧时产生痕量灰分,但是该量不会对分散剂的性能产生实际的或显著的影响。也可以使用含有两种或更多种分散剂的分散添加剂组合物。

[0051] 无灰分散剂包含具有能够与待分散颗粒缔合的官能团的油溶性聚合物长链骨架。通常,上述分散剂具有连接到聚合物骨架上的胺、胺-醇或酰胺极性结构,往往经由桥连基团。所述无灰分散剂可以例如选自长链烃取代的一元羧酸和多元羧酸或其酸酐的油溶性盐、酯、氢基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉;长链烃的硫代羧酸酯(盐)衍生物;具有直接于其上的多聚胺结构的长链脂族烃;以及通过使长链取代酚与甲醛和聚亚烷基多胺缩合而形成的曼尼希缩合产物。合适的分散剂例如包括长链烃基取代的羧酸的衍生物,其中该烃基具有倾向于小于 15,000、如小于 5,000 的数均分子量;上述衍生物的实例是高分子量烃基取代的琥珀酸的衍生物。上述烃基取代的羧酸可以例如与含氮化合物、有利地聚亚烷基多胺或胺-醇或酰胺或酯衍生。特别优选的分散剂是聚亚烷基胺与烯基琥珀酸酐的反应产物。公开该最后提及类型的分散剂的说明书的实例是 U.S. 专利 3,202,678 ; 3,154,560 ; 3,172,892 ; 3,024,195 ; 3,024,237 ; 3,219,666 ; 3,216,936 ; 和 BE-A-662875。

[0052] 所述分散剂优选是非聚合的(例如是单琥珀酰亚胺或双琥珀酰亚胺)。本发明的分散剂可以任选地硼化。可以通过常用方法将所述分散剂硼化,如通常在 U.S. 专利 3,087,936、3,254,025 和 5,430,105 中教导的。通过用硼化合物如氧化硼、卤化硼、硼酸类和硼酸酯类以对于每摩尔酰化的氮化合物而言足以提供约 0.1-约 20 原子比例的硼的量处理酰基含氮分散剂,从而容易地实现分散剂的硼化。也可以使用硼化和未硼化的分散剂的组合。

[0053] 无灰琥珀酰亚胺或其衍生物是优选的分散剂,其可由从聚丁烯和马来酸酐通过热反应方法既不用氯气也不用含氯原子的化合物而制备的聚异丁烯琥珀酸酐得到。

[0054] 可以通过能够提供粘度指数改进性能和分散性的聚合物来提供分散性,这些化合

物被称为分散型粘度指数改进添加剂或多功能粘度指数改进剂。上述聚合物与常规的粘度指数改进剂的不同之处在于,其除了提供粘度指数改进作用以外还可提供性能特性如分散性和/或抗氧化性(对于多功能粘度改进剂的更多细节参见下文在粘度改进剂中所述的)。如果,将分散型粘度指数改进添加剂用于本发明的润滑油组合物中,优选也存在分散添加剂。

[0055] 通常,将一种或多种分散剂和/或分散型粘度指数改进剂用于重型柴油(HDD)发动机润滑油组合物中,其用量为该润滑油组合物提供约0.08质量%—约0.35质量%、如约0.09质量%—约0.25质量%、优选约0.10质量%—约0.20质量%的氮含量。在乘用车柴油发动机润滑油组合物(PCDO)中,通常分散剂的添加量为该润滑油组合物提供约0.04质量%—约0.10质量%、如约0.05质量%—约0.09质量%、优选约0.065质量%—约0.085质量%的氮含量。在火花点火式发动机用乘用车机油(PCMO)中,通常分散剂添加量为该润滑油组合物提供约0.02质量%—约0.12质量%、如约0.03质量%—约0.08质量%、优选约0.035质量%—约0.05质量%的氮含量。在手动变速箱油(MTF)中,通常分散剂的添加量为该润滑油组合物提供约0.02质量%—约0.08质量%、如约0.025质量%—约0.06质量%、优选约0.03质量%—约0.05质量%的氮。在自动变速箱油(ATF)中,通常分散剂的添加量为该润滑油组合物提供约0.02质量%—约0.14质量%、如约0.05质量%—约0.11质量%、优选约0.06质量%—约0.08质量%的氮含量。

[0056] 清净剂(或清净添加剂)通过在发动机内使得细微固体保持悬浮状态而减少活塞沉积物如高温漆膜和漆状沉积物的形成;其也可以具有酸中和性能。清净剂包含有机酸的金属盐,其在这里被称为脂肪酸盐或表面活性剂。清净剂具有极性头、即有机酸的金属盐,并具有长疏水尾用于油溶性。因此,所述有机酸通常具有一个或多个与金属反应的官能团如OH或COOH或SO₃H,以及烃基取代基。清净剂可以是过碱性的,在该情况下该清净剂包含相对于中和有机酸所需的化学计算量而言的过量金属。该过量呈胶体分散体形式,通常是金属的碳酸盐和/或氢氧化物,其具有呈胶束结构的有机酸金属盐。

[0057] 有机酸的实例包括磺酸、酚类及其硫化衍生物、以及包括芳族羧酸在内的羧酸类。

[0058] 酚类可以是未硫化的或硫化的。此外,用于本文的术语“酚”包括含有多个羟基的酚(例如烷基儿茶酚)或含有稠合芳环的酚(例如烷基萘酚)和已经通过化学反应改性的酚,例如亚烷基桥连的酚与曼尼希碱缩合的酚;以及水杨甙型酚(通过酚与醛在碱性条件下的反应制成)。常常以硫化形式使用所述酚。硫化方法的细节是所属领域技术人员已知的,例如参见U.S. 专利4,228,022和4,309,293。

[0059] 如上所述,用于本文的术语“酚”包括已经通过例如与醛的化学反应改性的酚、和曼尼希碱缩合的酚。可以用于改性酚的醛包括例如甲醛、丙醛和丁醛。优选的醛是甲醛。根据本发明适于使用的醛改性酚例如在U.S. 专利5259967和6,310,009中作了描述。通过酚、醛和胺的反应制备曼尼希碱缩合的酚。合适的曼尼希碱缩合的酚的实例在U.S. 专利4,708,809和4,740,321中作了描述。一般而言,所述酚可以包括不同于上述那些的取代基。这些取代基的实例是甲氧基和卤原子。

[0060] 通常通过使烃基取代的芳烃、特别是烷基取代的芳烃磺化而得到磺酸,所述芳烃例如是通过蒸馏和/或萃取对石油进行分级而得到的那些或通过将芳烃烷基化得到的那些。所述烷基芳基磺酸通常包含约22—约100个或更多的碳原子。所述磺酸可以在芳族部

分上被多个烷基取代,例如其可以是二烷基芳基磺酸。优选地所述磺酸具有 350 或更大、更优选 400 或更大、特别是 500 或更大、如 600 或更大的数均分子量。可以通过 ASTM D3712 测定数均分子量。根据本发明可以使用的其他类型的磺酸包括烷基酚磺酸。上述磺酸可以是硫化的。

[0061] 羧酸包括一元羧酸和二元羧酸。优选的一元羧酸是含有 8-30 个、特别是 8-24 个碳原子的那些。(当本说明书指出羧酸中的碳原子数时,羧基中的碳原子包括在该数目之中)。一元羧酸的实例是异辛酸、硬脂酸、油酸、棕榈酸和山萘酸。需要的话,可以以 Exxon Chemical 用商品名“Cekanoic”销售的 C8 酸异构体混合物的形式使用异辛酸。其他合适的酸是在 α -碳原子上具有叔取代的那些以及具有 2 个或更多个分隔所述羧基的碳原子的二羧酸。此外,具有多于 35 个碳原子、例如 36-100 个碳原子的二羧酸也是合适的。不饱和羧酸可以是硫化的。

[0062] 一类优选的羧酸是芳族羧酸。所述芳族羧酸的芳族结构可以含有杂原子,如氮和氧。优选地,该结构仅包含碳原子;更优选地该结构含有六个或更多个碳原子;例如苯是一种优选的结构。所述芳族羧酸可以含有一个或多个芳族结构,如一个或多个苯环,其可以是稠合的或者通过亚烷基桥连接的。

[0063] 所述羧酸结构可以直接或间接地连接至所述芳族结构上。优选羧酸基团直接与芳族结构上的碳原子、如苯环上的碳原子相连。所述芳族结构也可以含有另外的官能团,如羟基或磺酸酯基,其可以直接或间接地与芳族结构上的碳原子相连。芳族羧酸的优选实例是水杨酸及其硫化衍生物,如羟基取代的水杨酸及其衍生物。用于硫化例如羟基取代的水杨酸的方法是所属领域技术人员已知的。

[0064] 通常通过酚盐的羧化(例如通过 Kolbe-Schmitt 方法)制备水杨酸,在这种情况下,水杨酸一般以与未羧化酚混合的形式(通常在稀释剂中)得到。

[0065] 油溶性水杨酸的优选取代基是烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中,该烷基有利地含有 5-100 个、优选 9-30 个、特别是 14-20 个碳原子。在存在多个烷基的情况下,所有烷基中碳原子的平均数优选至少是 9 以确保足够的油溶性。

[0066] 所述金属清净剂可以是中性的或是过碱性的,这些术语是本领域中已知的。清净添加剂组合物可以包含一种或多种清净添加剂,其可以是中性清净剂、过碱性清净剂或两者的混合物。清净剂的总碱值(TBN)适宜地是 15-600。

[0067] 一般用于配制润滑油组合物的清净剂还包括与混合的表面活性剂体系形成的“混合”清净剂,如酚盐/水杨酸盐(有时称作“phenalates”)、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐/水杨酸盐,例如在 U.S. 专利 6,153,565;6,281,179;6,429,178;和 6,429,179 中所述的。

[0068] 清净添加剂组合物可以包含两种或更多种清净剂,例如碱金属清净剂如钠清净剂与碱土金属清净剂如钙清净剂和/或镁清净剂。所述清净添加剂组合物也可以包含无灰清净剂,即不含金属的清净剂,其通常呈有机酸的有机盐形式。所述清净剂优选是含金属的清净剂,以及第 1 族和第 2 族金属优选作为所述清净剂中的金属,更优选钙和镁,特别是钙。

[0069] 通常,将一种或多种清净剂用于重型柴油(HDD)发动机润滑油组合物中,其用量为该润滑油组合物提供约 4.0-约 11.5、如约 6.0-约 9.5、优选约 7.0-约 8.25 的 TBN。在乘用车柴油发动机润滑油组合物(PCDO)中,通常清净剂的添加量为该润滑油组合物提供约

5.0-约12.0、如约6.0-约11.0、优选约7.0-约10.5的TBN。在火花点火式发动机用乘用车机油(PCMO)中,通常清净剂的添加量为该润滑油组合物提供约2.5-约9.9、如约4.0-约8.0、优选约4.5-约7.25的TBN。在动力传动液(PTF)中,通常清净剂的添加量为该润滑油组合物提供约0.0-约10.0、如约0.5-约5.0、优选约1.0-约2.5的TBN。在所述清净剂是磺酸盐清净剂、硫化的酚盐清净剂、或含硫化酚盐和/或磺酸盐成分的混合清净剂的情况下,使用常规量的上述清净剂可以向所述润滑油组合物中引入多达0.04质量%、甚至多达0.15质量%、如约0.06-约0.12质量%的硫。

[0070] 在一个实施方式中,本发明特别涉及含有其量引入以每千克成品润滑油计至少约9mmol(如约12-约50mmol)、例如至少约18mmol(如约18-约33mmol)、特别地至少约24mmol水杨酸皂的水杨酸盐清净剂以及约1.0质量%-约2.5质量%上述未氢化聚合物的润滑油组合物。

[0071] 在另一实施方式中,本发明尤其涉及低灰分组合物,其具有小于1.1质量%、如小于1.05质量%、优选小于0.8质量%的灰分(以硫酸盐灰分或SASH计)含量;以及约0.10质量%-约0.40质量%、如约0.15质量%-约0.35质量%、优选约0.20质量%-约0.30质量%硫的硫含量,该组合物含有其量引入以每千克成品润滑油计至少约9mmol、例如至少约18mmol、优选至少约24mmol水杨酸皂的水杨酸盐清净剂以及约1.0质量%-约2.5质量%上述未氢化聚合物。

[0072] 抗磨剂可减少摩擦和过度磨损,并且通常基于含有硫或磷或这两者的化合物。二烷基二硫代磷酸金属盐往往用作抗磨剂和抗氧化剂。所述金属可以是碱金属或碱土金属、或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。最常见的是将所述锌盐(ZDDP)以润滑油组合物的总重量计0.1-10、优选0.2-2质量%的量用于润滑油中。它们可以根据已知技术制备:首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA),通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 的反应,然后用锌化合物中和所形成的DDPA。例如,可以通过使具有1-18、优选2-12个碳原子的伯醇和仲醇的混合物反应而制成二硫代磷酸。作为选择,可以制备多重二硫代磷酸,其中一种二硫代磷酸上的烷基完全符合仲烷基而其他二硫代磷酸上的烷基完全符合伯烷基。为制得锌盐,可以使用任何碱性或中性锌化合物,但最常使用所述氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于在中和反应中使用过量的碱性锌化合物,市售添加剂往往含有过量的锌。

[0073] ZDDP以相对低的成本提供出色的磨损保护,并且还可以用作抗氧化剂。优选地,包含一种或多种二烷基二硫代磷酸锌的二烷基二硫代磷酸锌组合物可用于本发明中,该组合物特别地含有伯烷基和仲烷基的混合物,其中仲烷基占主要摩尔比例,以烷基的量计例如至少60mol%、有利地至少75mol%、更特别地至少85mol%。优选地,二硫代磷酸锌组合物具有90mol%仲烷基和10mol%伯烷基。

[0074] 当以常规量使用时,含硫抗磨剂可以向所述润滑油组合物中引入多达0.15质量%、甚至多达0.30质量%、如约0.16-约0.25质量%的硫。

[0075] 抗氧化剂可提高所述组合物的耐氧化能力,并可以通过与过氧化物结合和使过氧化物改性而发挥作用,从而通过分解过氧化物或使氧化催化剂呈惰性使得它们无害。抗氧化剂可以分为自由基清除剂(如空间受阻酚、仲芳族胺和有机铜盐);氢过氧化物分解剂(如有机硫和有机磷添加剂);以及多功能物质。所述抗氧化剂(或氧化抑制剂)包括受阻酚、芳族胺化合物、优选具有 C_5 - C_{12} 烷基侧链的碱土金属和不含金属的烷基酚硫代酸酯、无

灰亚烷基桥连酚、磷硫化和硫化的烃、亚磷酸酯类、金属和无金属的硫代氨基甲酸盐（酯）及其衍生物、如 U. S. 专利 4,867,890 中所述的油溶性铜化合物、以及含钼化合物。在本发明的实践中，使用或者不使用某些抗氧化剂可能带来某些好处。例如，在一个实施方式中，优选使用包含具有酯基的受阻酚的抗氧化剂组合物。在另一实施方式中，优选使用包含仲芳族胺和所述受阻酚的抗氧化剂组合物。优选地，含有芳族胺如二苯基胺和 / 或受阻酚化合物如 3,5-二（烷基）-4-羟基苯基羧酸酯的抗氧化剂组合物（例如由 Ciba Speciality Chemicals 销售的 **IRGANOX**[®] L135）是有用的。

[0076] 摩擦改进剂包含降低摩擦系数的界面添加剂，因此可提高燃料经济性。实例是多元醇的酯如高级脂肪酸的甘油单酯，例如单油酸甘油酯；长链多元羧酸与二元醇的酯如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯；噁唑啉化合物；以及烷氧基化的烷基取代一元胺，和烷基醚胺，例如乙氧基化的牛油脂肪胺和乙氧基化的牛油脂肪醚胺。含钼化合物和无灰二硫代氨基甲酸盐（酯）也是已知的摩擦改进剂的实例。通常，一种或多种有机摩擦改进剂的用量以所述油组合物的质量计为 0.1-0.5、如 0.2-0.4 质量%。

[0077] 可用于本发明中的含钼化合物、优选钼-硫化合物可以是单核或多核的。如果该化合物是多核的，那么其含有由非金属原子如硫、氧和硒组成的钼核，优选基本上由硫组成。

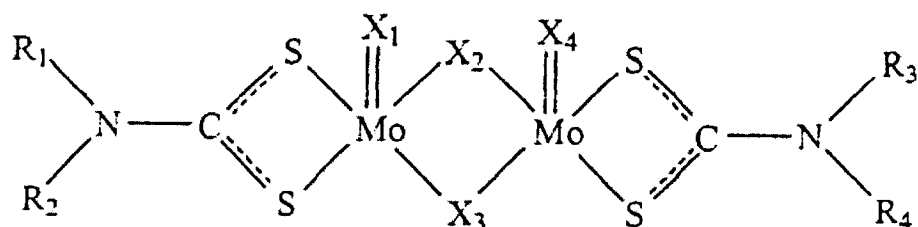
[0078] 为使得所述钼-硫化合物是油溶性或油可分散性的，在该化合物中使一种或多种配体与钼原子结合。所述配体的结合包括如反离子的情形中那样通过静电相互作用结合以及介于共价结合和静电结合之间的结合中间体形式。同一化合物中的配体可以以不同方式结合。例如，一种配体可以共价结合而另外的配体可以静电结合。

[0079] 优选地，所述配体或每种配体是单阴离子型，此类配体的实例是二硫代磷酸根类、二硫代氨基甲酸根类、黄原酸根类、羧酸根类、硫代黄原酸根类、磷酸根类和烃基（优选烷基）、及其衍生物。优选地，例如在钼-硫化合物是多核化合物的情况下，所述核中的钼原子数与能够赋予该化合物油溶性或油可分散性的单阴离子配体数目之比大于 1:1，如至少 3:2。

[0080] 所述钼-硫化合物的油溶性或油可分散性可以受到存在于所有化合物配体间的碳原子总数的影响。存在于所述化合物配体的所有烃基中的碳原子总数通常至少是 21，如 21-800，例如至少 25，至少 30 或至少 35。例如，每个烷基中的碳原子数通常是 1-100，优选 1-40 以及更优选 3-20。钼-硫化合物的实例包括双核钼-硫化合物和三核钼-硫化合物。

[0081] 双核钼-硫化合物的一个实例由下式表示：

[0082]



[0083] 其中 R_1 - R_4 独立地表示具有 1-24 个碳原子的直链、支链或芳族烃基； X_1 - X_4 独立地表示氧原子或硫原子。这四个烃基 R_1 - R_4 可以彼此相同或不同。

[0084] 在一个优选实施方式中，钼-碱化合物是油溶性或油可分散性的三核钼-硫化合

物。在 U. S. 专利 5,888,945 ;5,906,968 ;6,010,987 ;6,110,878 ;6,153,564 ;6,232,276 ;6,358,894 ;6,541,429 ;6,569,820 ;和欧洲专利申请 02078011 中已公开三核钼-硫化合物的实例,通过引用将所述文献分别并入本说明书中,特别是其中公开的关于钼化合物或添加剂特性的内容。

[0085] 优选地,所述三核钼-硫化合物由式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{E}_x\text{L}_n\text{A}_p\text{Q}_z$ 表示,其中 k 是至少为 1 的整数;E 表示选自氧和硒的非金属原子;x 可以是 0 或整数,以及优选 k+x 至少是 4,更优选是 4-10,如 4-7,最优选 4 或 7;L 表示赋予该钼-硫化合物油溶性或油可分散性的配体,优选 L 是单阴离子配体;n 是 1-4 的整数;A 表示不同于 L 的阴离子,如果 L 是阴离子配体的话;p 可以是 0 或整数;Q 表示中性供电子化合物;以及 z 为 0-5 并且包括非化学计量的值。

[0086] 所属领域技术人员会意识到形成所述三核钼-硫化合物需要选择适当的配体 (L) 和其他阴离子 (A),这取决于例如核中存在的 E 原子和硫原子的数目,即由硫原子、如果存在的 E 原子、L 和如果存在的 A 贡献的总阴离子电荷必须是 -12。如果所述阴离子电荷超过 -12,那么所述三核钼-硫化合物也可以具有不同于钼的阳离子,例如(烷基)铵、胺或钠。

[0087] Q 的实例包括水、醇、胺、醚和膦。据认为存在供电子化合物 Q 仅为了填充所述三核钼-硫化合物上的任何空配位点而存在。A 的实例可以具有任何化合价,例如一价和二价,以及包括二硫化物阴离子、氢氧根、醇盐阴离子、酰氨阴离子和硫氰酸根或其衍生物;优选 A 表示二硫化物阴离子。优选地,L 是单阴离子配体,如二硫代磷酸根类、二硫代氨基甲酸根类、黄原酸根类、羧酸根类、硫代黄原酸根类、磷酸根类和烃基(优选烷基)、及其衍生物。当 n 是 2 或更大时,所述配体可以相同或不同。在一个实施方式中,独立于其他实施方式,k 是 4 或 7,n 是 1 或 2,L 是单阴离子配体,p 是根据 A 上的阴离子电荷赋予该化合物电荷中性的整数,以及 x 和 z 分别是 0。在另一实施方式中,独立于其他实施方式,k 是 4 或 7,L 是单阴离子配体,n 是 4 以及 p、x 和 z 分别是 0。含钼化合物的其他实例包括羧酸钼和钼氮络合物,其都可以是硫化的。

[0088] 在将含硫的钼化合物用作摩擦改进剂和/或抗氧化剂并以常规用量例如提供约 20ppm-约 250ppm、如约 50ppm-约 125ppm Mo 的量使用的情况下,所述化合物可以向润滑油组合物中引入约 0.004 质量%或更多、或者约 0.008 质量%或更多、如约 0.004 质量%-约 0.090 质量%、如约 0.008-约 0.025 质量%的硫。

[0089] 硼也可以存在于本发明的润滑油组合物中。含硼添加剂可以通过使硼化合物与油溶性或油可分散性添加剂或化合物反应而制备。硼化合物包括氧化硼、氧化硼水合物、三氧化硼、三氟化硼、三溴化硼、三氯化硼、含硼酸如取代硼酸 (boronic acid)、硼酸、四硼酸和偏硼酸、硼氢化物 (boronhydrides)、硼氨化物 (boron amides) 和含硼酸的多种酯。含硼添加剂的实例包括硼化分散剂;硼化分散剂 VI 改进剂;碱金属或混合碱金属或碱土金属的硼酸盐;硼化过碱性金属清净剂;硼化环氧化物;硼酸酯;硫化硼酸酯;以及硼酸酰胺 (borate amide)。一种优选的含硼添加剂是硼化分散剂。

[0090] 其他添加剂的实例包括防锈剂、防腐剂、降凝剂、消泡剂和粘度改进剂。

[0091] 可以使用选自非离子型聚氧化烯多元醇及其酯、聚氧化烯酚以及阴离子型烷基磺酸的防锈剂。

[0092] 可以使用具有铜和铅的防腐剂,但是其通常不是本发明配方所要求的。所述化

合物通常为含有 5-50 个碳原子的噻二唑多硫化物、其衍生物及其聚合物。典型的是 1,3,4-噻二唑的衍生物,例如 U.S. 专利 2,719,125 ;2,719,126 ;和 3,087,932 中描述的那些。在 U.S. 专利 3,821,236 ;3,904,537 ;4,097,387 ;4,107,059 ;4,136,043 ;4,188,299 ;和 4,193,882 中描述了其他类似物质。其他添加剂是噻二唑的硫代和多硫代亚磺酰胺,例如 U.K. 专利说明书 1,560,830 中描述的那些。苯并三唑衍生物也属于此类添加剂。当所述润滑油组合物中含有这些化合物时,它们优选以不超过 0.2 质量% (A.I.) 的量存在。

[0093] 可以使用少量的破乳组分。一种优选的破乳组分在 EP330,522 中得到描述。其通过使环氧烷与由双环氧化物和多元醇的反应得到的加合物反应而得到。所述破乳剂的用量应当不超过 0.1 质量% A.I.。0.001-0.05 质量% (A.I.) 的处理比例是适宜的。

[0094] 另外称作润滑油改进剂的降凝剂会降低液体可以流动或可以倾倒的最低温度。所述添加剂是公知的。典型的改进所述流体低温流动性的那些添加剂是 C₈ 和 C₁₈ 二烷基富马酸酯 / 乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯等。

[0095] 可以通过包括聚硅氧烷类型的消泡剂如硅油或聚二甲基硅氧烷在内的许多化合物来提供泡沫控制。

[0096] 粘度指数改进剂 (或粘度改进剂) 可赋予润滑油高温和低温可操作性,以及使得其在升高的温度下保持切变稳定以及在低温下也显示可接受的粘度或流动性。适于用作粘度改进剂的化合物通常是高分子量烃聚合物,如聚异丁烯、乙烯和丙烯和高级 α -烯烃的共聚物;聚酯,如聚甲基丙烯酸酯;氢化的聚(苯乙烯-共-丁二烯或-异戊二烯)聚合物以及其变换方式(如星形聚合物);以及酯化的聚(苯乙烯-共-马来酸酐)聚合物。油溶性粘度改进聚合物的数均分子量通常是至少 15,000-1,000,000、优选 20,000-600,000,其通过凝胶渗透色谱或光散射方法测定。由 R. M. Mortier 和 S. T. Orzulik 编辑,第一版,1992, Blackie Academic & Professional, "Chemistry & Technology of Lubricants" 第 5 章的内容并入本文。所用的 VM 可以具有单一的功能,或可以是多功能的,如展示粘度指数改进性能以及分散性能。分散型烯烃共聚物和分散型聚甲基丙烯酸酯是分散型粘度指数改进添加剂的实例。通过使多种官能结构如胺、醇和酰胺化学连接至聚合物上而制备分散型粘度指数改进添加剂,其中所述聚合物的数均分子量优选是至少 15,000,如 20,000-600,000,这通过凝胶渗透色谱或光散射方法测定。所用的聚合物可以是下文就粘度改进剂而言所述的那些。因而,可以引入胺分子以赋予分散性和 / 或抗氧化特性,而可以引入酚分子以提高抗氧化性能。因此,具体实例是用活性单体如马来酸酐后接枝和然后用例如醇或胺衍生的乙烯-丙烯互聚物。如果将分散型粘度改进剂用于本发明中,所述润滑油组合物的氮含量也包括源于该分散型粘度改进剂的那部分。分散型粘度改进剂的实例是 Afton Corp. 制造并销售的 **Hitec**[®] 5777。U.S. 专利 4,867,890 和 5,958,848 描述了分散型粘度指数改进剂的实例,因此将其并入本文。一般而言,粘度改进剂,无论是否是多功能的,其用量取决于所述润滑油组合物所需的粘度等级(如 SAE10W-40),例如以所述油组合物的质量计用量是 0.001-2、优选 0.01-1.5、如 0.1-1 质量% 的聚合物。

[0097] 当用于润滑油组合物中时,上述添加剂的典型的有数量如下:

[0098]

添加剂	质量% a. i. *	质量% a. i. *
	(宽范围)	(优选范围)
粘度改进剂	0.01-6	0.01-4
防腐剂	0.0-5	0.01-1.5
氧化抑制剂	0.01-5	0.01-3
减磨剂	0.01-5	0.01-1.5
分散剂	0.1-20	0.1-8
多功能粘度改进剂	0.0-5	0.05-5
清净剂	0.01-6	0.01-4
抗磨剂	0.01-6	0.01-4
降凝剂	0.01-5	0.01-1.5
防锈剂	0.0-0.5	0.001-0.2
消泡剂	0.001-0.3	0.001-0.15
破乳剂	0.0-0.5	0.001-0.2

[0099] *基于最终润滑油组合物的质量%活性成分

[0100] 添加剂浓缩物构成在其使用前处理两种或更多种添加剂、以及促进添加剂在润滑油组合物中的溶解或分散的便利方法。当制备含有多种类型添加剂（有时称为“添加剂组分”）的润滑油组合物时，每一添加剂可以单独引入。然而，在许多情况下，便利的是将所述添加剂作为添加剂浓缩物（含有两种或更多种添加剂的所谓添加剂“包”（也称作“adpack”））引入。

[0101] 在所述润滑油组合物的制备中，引入以含有所述添加剂的添加剂浓缩物形式的添加剂是通常的做法。当采用多种添加剂时，尽管这不是必要的，但可能是理想的制备一个或多个含有所述添加剂的添加剂浓缩物（也称作添加剂包），由此，可以将除粘度改进剂、多功能粘度改进剂和降凝剂以外的若干添加剂同时添加到所述润滑粘度油中以形成润滑油组合物。可以通过稀释剂或溶剂以及通过伴随温和加热的混合来促进所述添加剂浓缩物溶解到润滑油中，但这不是必要的。通常配制所述添加剂浓缩物以包含适当量的所述添加剂，从而当该添加剂浓缩物与预定量的润滑粘度油合并时提供在最终配方中所需的浓度。需要的话，然后分别加入粘度改进剂、或多功能粘度改进剂和降凝剂以形成润滑油组合物。

[0102] 添加剂浓缩物可以包含以活性成分计 1-90、如 10-80、优选 20-80、更优选 40-70 质量%的所述添加剂，其余是油质载体或稀释流体（例如润滑粘度油）。所述最终润滑油组合物通常可以含有 5-40 质量%的所述添加剂浓缩物。

[0103] 添加剂在所述最终润滑油组合物中的量通常取决于所述油组合物的类型，例如，重型柴油发动机润滑油组合物以所述油组合物的质量计优选具有 7-25、更优选 8-23、如 8-20 质量%的添加剂（包括任何稀释流体）。乘用车发动机润滑油组合物例如汽油或柴油发动机油组合物倾向于具有较低量的添加剂，例如以所述油组合物的质量计 2-16、如 3 或 4 至 14、优选 5-12、特别地 6-10 质量%的添加剂。上述用量不包括未氢化烯烃聚合物、粘度改进剂和降凝剂。

[0104] 一般而言，所述添加剂浓缩物的粘度高于所述润滑油组合物的粘度。通常所述添加剂浓缩物在 100℃ 下的运动粘度是至少 50、如 100-200、优选 120-180mm²s⁻¹（或 cSt）。

[0105] 因此，制备本发明润滑油组合物的方法可以包括将润滑粘度油与一种或多种添加

剂或含有两种或更多种添加剂的添加剂浓缩物混合和然后混入其他添加剂组分如粘度改进剂、和非必要的多功能粘度改进剂以及降凝剂。

[0106] 也可以通过将润滑粘度油、含有两种或更多种添加剂组分的添加剂浓缩物、未氢化烯烃聚合物以及粘度改进剂、和非必要的多功能粘度改进剂和降凝剂混合，从而制备本发明的润滑油组合物。

[0107] 优选本发明的润滑油组合物是具有粘度等级 SAE10W-X、SAE5W-X 和 SAE0W-X 的多级油组合物，其中 X 表示 20、30 和 40；不同等级的特性可以在 SAE J300 分类系统中找到。

[0108] 本发明的完全配制润滑油组合物优选具有约 0.15 质量% - 约 1.0 质量%、如约 0.20 质量% - 约 0.35 质量% 的硫含量。优选地，所述完全配制润滑油组合物（润滑粘度油加上所有添加剂）的 Noack 挥发性不大于 13、如不大于 12、优选不大于 10。本发明的完全配制润滑油组合物以所述润滑油组合物的总质量计优选具有小于约 1500ppm、例如约 500-1500ppm、优选小于 1250ppm、例如约 500- 约 1250ppm、更优选小于约 1200ppm、例如约 500ppm- 约 1200ppm、甚至更优选小于约 850ppm、例如约 500-850ppm 的磷含量。

[0109] 本发明的完全配制润滑油组合物优选具有约 1.9 质量% 或更小、优选约 1.1 质量% 或更小、例如约 1.05 质量% 或更小的硫酸盐灰分 (SASH) 含量。

[0110] 根据 ASTM D5185 方法测定磷和硫的含量；“TBN”是通过 ASTM D2896 测定的总碱值；根据方法 ASTM D4629 测定氮含量；以及根据方法 ASTM D874 测定硫酸盐灰分。

[0111] 在本发明的润滑油组合物用于 HDD 的情况下，该润滑油组合物优选至少满足 ACEA E2-96#5、更优选至少 ACEA E7-04 和 / 或 API CI-4、如至少 ACEA E4-99#3、特别地至少 ACEA E6-04 和 / 或 API CJ-4 规定的性能要求。在本发明的润滑油组合物用于 PCDO 的情况下，所述润滑油组合物优选至少满足 ACEA B2-98#2、更优选至少 ACEA B3-04、如至少 ACEA B4-04/ACEA C3-04、特别地至少 ACEA B5-04/ACEA C3-04/ACEA C2-04 规定的性能要求。在本发明的润滑油组合物用于 PCMO 的情况下，所述润滑油组合物优选满足至少 ACEA A2-96#3/API SJ、更优选至少 ACEA A3-04/ACEA C3-04、例如至少 API SL/ILSAC GF-3、特别地至少 ACEA A5-04/ACEA C2-04/ACEA C3-04/API SM/ILSAC GF-4 规定的性能要求。

[0112] 应当认识到在两种或更多种添加剂、包括任意两种或更多种清净剂混入到所述油组合物中之后，在它们之间可能发生相互作用。所述相互作用可能在混合过程中发生或在该组合物经受的任何后续条件下发生，包括在该组合物的工作环境下的使用过程中。当将另外的辅助添加剂加入到本发明组合物中或者与油组分一起加入时，也可能发生相互作用。所述相互作用可以包括改变所述添加剂的化学结构的相互作用。因而，本发明的组合物包括其中例如在任何所述添加剂之间已经发生相互作用的组合物，以及其中例如在混入到所述油中的组分之间未发生相互作用的组合物。

[0113] 所述润滑油组合物可以用于润滑机械发动机部件，尤其是内燃机，如压缩点火式（柴油）发动机或火花点火式（汽油）发动机或者手动或自动变速箱单元，这通过将所述润滑油加入到其中和运行所述发动机 / 变速箱而实现。

[0114] 本说明书中所用的术语“烃基”指的是所关注的基团主要由氢原子和碳原子组成并通过碳原子结合至所述分子的其余部分，但是不排除以不足以损害该基团的主要烃性质的比例存在其他原子或基团。这里所用的术语“包含”用于说明所述特征、整数、步骤、组分或基团的存在，但不排除一种或多种其他特征、整数、步骤、组分或基团的存在或附加。当

本文使用术语“包含”时,术语“基本上由.....组成”及其同类说法是一种优选的实施方式,而术语“由.....组成”及其同类说法是术语“基本上由.....组成”的一种优选实施方式。这里所用的术语“油溶性”或“油可分散性”不是指添加剂可以在所述油中以所有比例可溶、溶解、混溶或能够悬浮在所述油中。然而,其确实意味着所述添加剂在油中例如可溶或稳定分散至足以在所述油组合物的使用环境中发挥其预期作用的程度。此外,附加引入其他添加剂如以上所述的那些可能影响所述添加剂的溶解性或分散性。“主要量”指的是超过所述组合物的 50 质量%,如大于 70 质量%,优选 75-97 质量%,特别是 80 至 95 或 90 质量%。“次要量”指的是小于所述组合物的 50 质量%,如小于 30 质量%,例如 3-25 质量%,优选 5 或 10 至 20 质量%。除非另作说明,列出的所有百分比是以活性成分为基础的质量%,即不考虑载体或稀释油。缩写 SAE 表示 Society of Automotive Engineers,一个通过粘度等级对润滑油分类的组织。

[0115] 实施例

[0116] 现仅为示范而具体描述本发明如下:

[0117] 实施例 1

[0118] 通过混合润滑粘度基础油;包含水杨酸盐清净剂、分散剂、ZDDP 和消泡剂的清净剂/抑制剂(DI)包;粘度改进剂(VI)和润滑油流动改进剂(LOFI),制备满足 ACEA E4-99#3 规定要求的代表重型柴油发动机用常规 10W40 曲轴箱润滑油的润滑油组合物。所得到的组合物具有每千克成品润滑油 0.1 质量%的氮含量;0.3 质量%的硫含量、1.9 质量%的硫酸盐灰分(SASH)含量、1250ppm 的磷以及 43mmol 水杨酸皂。

[0119] 基于上述配方制备 4 种润滑油组合物。试样 1,作为比较例,不含添加的 450Mn 聚丁烯(PIB)。代表本发明的试样 2、3 和 4 分别含有 0.5、1 和 2 质量%的 450Mn PIB。然后测试该 4 种试样与丁腈橡胶的相容性,采用 Mercedes Benz (MB) 或 Daimler Chrysler (DC) 所用的试验台测试,特别地测试方法 VDA6753014;Maschinenfabrik Augsburg & Nürnberg (MAN) 所用的试验台测试,特别地测试方法 DIN53521(腈类密封材料);以及 Motoren und Turbinen Union (MTU) 所用的试验台测试,特别地测试方法 DIN53521(腈类密封材料)。结果示于下表 II 中。在重复测试多次的情况下,取平均结果。

[0120] 表 II

[0121]

试验台测试	性能	极限值	试样 1 (0)	试样 2 (0.5)	试样 3 (1)	试样 4 (2)
MBSEAL NBR	EAB *	-35% max	-45	-44	-37	
	TS **	-20% max	-20	-19	-11	
	V ***	0-10%	0	0	0	
	H ****	-8 至 +2pts.	0	0	0	
	测试 #	—	>5	2	3	0
MANSEAL NBR	EAB	-30% max	-43	—	-36	-32
	TS	-20% max	-23	—	-12	-12
	V	0 至 +10%	2	—	2	2
	H	-10pts. max	-1	—	-1	-1
	测试 #	—	>5	0	3	2
MTUSEAL NBR	EAB	-35% max	-40	-34	-36	-33

	TS	-20% max	-23	-11	-16	-17
	V	0 至 10%	2	2	2	2
	H	0 至 -10pts.	-1	-1	-1	-2
	测试 #	—	>5	2	2	2

[0122] *断裂伸长率；**抗张强度；***体积；****硬度

[0123] 如所示的,在各试验台测试中, PIB 的添加产生足以提供通过测试的改进性能,特别是就 EAB 和 TS 而言,而基础配方不合格。

[0124] 实施例 2

[0125] 通过混合润滑粘度基础油 ;包含水杨酸盐清净剂、分散剂、ZDDP 和消泡剂的清净剂 / 抑制剂 (DI) 包 ;粘度改进剂和 LOFI (润滑油流动改进剂), 制备满足 ACEA E6-04 规定要求的重型柴油发动机用代表低 SAPS (硫酸盐灰分, 磷, 硫) 10W40 曲轴箱润滑油的润滑油组合物。所得组合物具有以每千克成品润滑油计 0.16 质量%的氮含量 ;0.25 质量%的硫含量、0.25 质量%的硫酸盐灰分 (SASH) 含量、800ppm 的磷以及 24mmol 水杨酸皂。

[0126] 基于上述配方制备 4 种润滑油组合物。试样 5, 作为比较例, 不含附加的 450M_n 聚丁烯 (PIB)。代表本发明的试样 2、3 和 4 分别含有 2.1、2.5 和 3.0 质量%的 950M_n PIB。然后用实施例 1 中所述的试验台测试对该 4 种试样与丁腈橡胶的相容性进行测试。结果示于下表 III 中。

[0127] 表 III

[0128]

试验台测试	性能	极限值	试样 5 (0)	试样 6 (2.1)	试样 7 (2.5)	试样 8 (3.0)
MBSEAL NBR	EAB *	-35% max	-57	-31	-33	-27
	TS **	-20% max	-35	-11	-12	-11
	V ***	0 至 +10%	2	2	2	2
	H ****	-8 至 +2pts.	1	-2	1	-1
MANSEAL NBR	EAB	-30% max	-55	-28	—	-27
	TS	-20% max	-48	-10	—	-10
	V	0 至 +10%	5	5	—	5
	H	-10pts. max	-2	-3	—	-4

[0129] 如所示的,本发明的效果在用水杨酸盐清净剂配制的低 SAPS HDD 润滑油中尤为明显。再一次地,在各试验台测试中, PIB 的添加产生足以提供通过测试的改进性能,特别是就 EAB 和 TS 而言,而基础配方不合格。

[0130] 实施例 3

[0131] 通过混合润滑粘度基础油 ;包含磺酸盐和硫化酚盐清净剂、分散剂、ZDDP、钼 - 硫化化合物和消泡剂的清净剂 / 抑制剂 (DI) 包 ;分散剂 / 粘度改进剂和 LOFI (润滑油流动改进剂), 制备满足 PC-10 规定要求的重型柴油发动机用代表 15W40 曲轴箱润滑油的润滑油组合物。所得组合物具有 0.31 质量%的硫含量、0.14 质量%的氮含量、0.94 质量%的 SASH 含量、50ppm 钼和 1000ppm 的磷。

[0132] 基于上述配方制备 4 种润滑油组合物。试样 9, 作为比较例, 不含添加的 950M_n 聚丁烯 (PIB)。代表本发明的试样 10、11 和 12 分别含有 0.5、1.0 和 2.0 质量%的 950M_n PIB。然后用实施例 1 中所述的试验台测试对该 4 种试样与丁腈橡胶的相容性进行测试。结果示

于下表 IV 中。

[0133] 表 IV

[0134]

试验台测试	性能	极限值	试样 9 (0)	试样 10 (0.5)	试样 11 (1.0)	试样 12 (2.0)
MBSEAL NBR	EAB *	-35% max	-37	-29	-23	-21
	TS **	-20% max	-18	-13	-9	-7
	V ***	0 至 +10%	2.1	2	2	2
	H *****	-8 至 +2pts.	-2	-2	-2	-2

[0135] 如所示的,本发明的效果在用酚盐和磺酸盐清净剂配制的润滑油中也是明显的。PIB 的添加产生足以提供通过测试的改进性能,特别是就 EAB 而言,而基础配方不合格。

[0136] 实施例 4

[0137] 基于实施例 3 中提供的配方制备 5 种润滑油组合物。试样 13,作为比较例,不含添加的 950M_n 聚丁烯 (PIB)。代表本发明的试样 14、15、16 和 17 分别含有 2、3、4 和 5 质量% 的 950M_n PIB。然后用 ASTM D6594 中所述的高温腐蚀试验台测试对该 5 种试样的腐蚀性、特别是铜腐蚀性进行测试。结果示于下表 V 中。

[0138] 表 V

[0139]

性能	极限值	试样 13	试样 14 (2)	试样 15 (3)	试样 16 (4)	试样 17 (5)
Cu	20max	111	24	13	12	9
Pb	120max	44	36	37	38	42
Sn	50max	0	2	2	2	2
Cu 条	3	4B	1A	1A	1A	1A

[0140] 如所示的,向含有显著硫含量的润滑油组合物中添加 PIB 进一步改进了铜腐蚀性,以及使得通过 HTCBT,而不含 PIB 的配方没有通过该测试。

[0141] 本文所述的所有专利、论文和其他资料的公开内容全部通过引用并入本说明书中。本文中以及所附权利要求中存在的“组合物包含多种所述组分、由多种所述组分组成或基本上由其组成”的叙述,应当理解为还包括通过将所述多种组分混合而制成的组合物。在以上的说明书中已经描述本发明的原理、优选实施方式 and 操作模式。然而,不能认为本申请提交的发明只限于所公开的具体实施方式,因为所公开的具体实施方式应视为示例性的而非限制性的。在不偏离本发明精神的情况下所属领域技术人员可以进行改动。