



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712866 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201080061938. 4

(22) 申请日 2010. 11. 17

(30) 优先权数据

61/264, 871 2009. 11. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/056918 2010. 11. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/066142 EN 2011. 06. 03

(73) 专利权人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 E·E·德尔布里奇 J·J·穆莱

J·D·伯林顿 J·S·夏普

J·W·邓克利

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10M 141/06(2006. 01)

C10M 171/06(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008/147704 A1, 2008. 12. 04, 权利要求 3, 说明书第 52 段, 权利要求 16, 说明书第 68, 69 段, 第 66 段, 72 段, 说明书第 23 段, 说明书第 48, 102 段.

审查员 赵同音

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

含有摩擦改进剂的稳定混合物

(57) 摘要

本发明涉及含有摩擦改进剂的官能流体组合物, 具体而言, 含有在与它们一起使用的官能流体中具有有限溶解性和 / 或有限相容性的摩擦改进剂的稳定组合物。特别地, 本发明涉及用于内燃机中的官能流体如发动机油, 和衍生自羟基羧酸的摩擦改进剂, 其中摩擦改进剂以否则会导致组合物不稳定和 / 或浊雾的含量存在于官能流体组合物中。

1. 一种组合物,其包含:

(a) 包含溶剂、官能流体、添加剂浓缩物或其组合的介质;和

(b) 不完全溶于介质中的包含羟基羧酸衍生物的摩擦改进剂组分;和

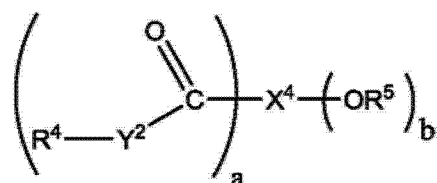
(c) 包含分散剂的稳定组分,其可溶于(a)中且与(b)相互作用使得(b)在(a)中的溶解性改进;

其中组分(b)以分散颗粒的形式存在于组分(a)中,其中不多于10重量%的颗粒具有大于0.5 μm的直径;

其中组分(b)以不少于0.15重量%的含量存在于总组合物中;和

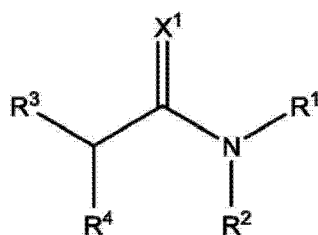
其中组分(c)稳定组分包含:(i)含氮分散剂,所述含氮分散剂包含烃基取代的琥珀酸酰化剂和多胺的反应产物并具有大于1.3的N:CO比;(ii)硼酸化含氮分散剂,所述硼酸化含氮分散剂包含硼酸化的烃基取代的琥珀酸酰化剂和多胺的反应产物;(iii)衍生自聚亚烷基胺和脂肪单羧酸的烷基咪唑啉;或其组合;

其中(b)摩擦改进剂组分包含下式表示的衍生自羟基羧酸的化合物:



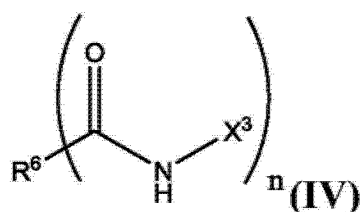
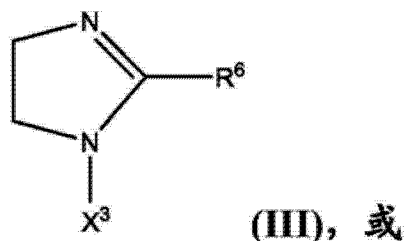
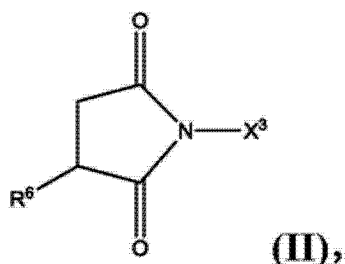
其中:a和b独立地为1-5的整数; X^4 为脂族或脂环族基团,或在碳链中含有氧原子的脂族或脂环族基团,或取代的上述类型基团,所述基团含有至多6个碳原子且具有a+b个有效连接点;各个 Y^2 独立地为 $-\text{O}-$ 、 $>\text{NH}$ 或 $>\text{NR}^6$,或两个Y一起表示在两个羰基之间形成的酰亚胺结构 $\text{R}^4-\text{N}<$ 的氮;且各个 R^4 和 R^6 独立地为氢或烃基,条件是 R^4 和 R^6 基团中至少一个为烃基;各个 R^5 独立地为氢、烃基或酰基,进一步条件为至少一个 $-\text{OR}^5$ 基团位于 X^4 内相对于至少一个 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}^2-\text{R}^1$ 基团为 α 或 β 的碳原子上,且进一步条件为至少一个 R^5 为氢。

2. 根据权利要求1的组合物,其中组分(c)稳定组分包含下式表示的化合物或其盐变体:



其中: X^1 为O或 NR^5 ,其中 R^1 和 R^5 可任选连接形成环; R^3 为H或烃基,且 R^4 为H、烃基或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{X}^2$,其中 X^2 为 $-\text{OH}$,或上式中的N原子使得 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ 基团形成环;且其中各个 R^1 和 R^2 独立地为H、烃基或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{R}^1$ 。

3. 根据权利要求1的组合物,其中组分(c)稳定组分包含一个或多个下式表示的化合物:



其中各个 R^6 独立地为烃基；各个 X^3 独立地为衍生自多亚乙基多胺的含氮基团。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中总组合物的浊度与不含 (c) 稳定组分的相同组合物相比改进，如通过较低的 JTU 和 / 或 NTU 值所定义。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中稳定剂的含氮分散剂具有至少一种如下特性：

- (i) 分散剂包含至少一个含有 10-500 个碳原子的烃基；
- (ii) 分散剂具有至少 10 的 TBN，如通过 ASTM D4739 所定义；和
- (iii) 分散剂含有至少 0.1 重量%硼。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中摩擦改进剂进一步包含脂族羧酸的酰胺，所述羧酸含有 6-28 个碳原子。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中摩擦改进剂进一步包含脂族羧酸的酰胺，其中羧酸包括硬脂酸、油酸或其组合。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中总组合物中组分 (b) 的浓度为至少 0.5 重量%。

9. 一种制备清澈且稳定的组合物的方法，所述组合物包含：

- (a) 包含溶剂、官能流体、添加剂浓缩物或其组合的介质；和
- (b) 不完全溶于介质中的包含羟基羧酸衍生物的摩擦改进剂组分；和
- (c) 包含分散剂的稳定组分，其可溶于 (a) 中且与 (b) 相互作用使得 (b) 在 (a) 中的溶解性改进，其中组分 (c) 稳定组分包含：(i) 含氮分散剂，所述含氮分散剂包含烃基取代的琥珀酸酰化剂和多胺的反应产物并具有大于 1.3 的 N:CO 比；(ii) 硼酸化含氮分散剂，所述硼酸化含氮分散剂包含硼酸化的烃基取代的琥珀酸酰化剂和多胺的反应产物；(iii) 衍生自聚亚烷基胺和脂肪单羧酸的烷基咪唑啉；或其组合；

所述方法包括如下步骤：

I. 将组分 (b) 和 (c) 加入组分 (a) 中, 其中组分 (b) 以不少于 0.15 重量%的含量存在于总组合物中;

II. 将组分混合使得组分 (b) 以分散颗粒的形式存在于组分 (a) 中, 其中不多于 10 重量%的颗粒具有大于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的直径。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中所得混合物的透明性与不含 (c) 稳定组分的相同组合物相比改进, 如通过较低的 JTU 和 / 或 NTU 值所定义。

含有摩擦改进剂的稳定混合物

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及含有摩擦改进剂的官能流体组合物,尤其是含有在与它们一起使用的官能流体中具有有限溶解性和/或有限相容性的摩擦改进剂的稳定组合物。

[0003] 摩擦改进剂和它们对各类官能流体的重要性是已知的。然而,许多摩擦改进剂由于与它们用于其中的官能流体的溶解性和/或相容性问题而仅可以以有限方式使用。许多摩擦改进剂,尤其是衍生自羟基羧酸的那些在官能流体如发动机油和齿轮油中具有有限溶解性。这些摩擦改进剂以其溶解性和/或相容性极限以上的水平使用时可随时间过去而从官能流体组合物中漏出和/或导致组合物显现出浊雾或浑浊。

[0004] 这些是流体生产和混合方法以及领域中的严重问题。例如,官能流体添加剂厂商会出售性能化学品的均相添加剂包,然后可将其加入基油中以得到最终润滑剂,最终润滑剂又在储罐、桶、罐和塑料容器中出售以将润滑剂最终输送至待润滑的设备中。为保持使用它的设备中最终润滑剂或任何其它官能流体的性能保证,浓缩物和润滑剂必须在这类步骤中保持均相。换言之,所有存在的添加剂必须与它接触的各种材料中每一种相容,和/或从添加剂包至浓缩物至最终流体中找到其本身。该严格标准大大限制了许多添加剂,包括本文所述摩擦改进剂的选择和有效处理水平。这些摩擦改进剂可提供给官能流体改进的性能,但不广泛使用,和/或不以最佳水平使用,因为添加剂不能满足上述溶解性和/或相容性要求。

[0005] 在本领域中,随时间过去而漏出一种或多种组分的官能流体组合物不能适当地执行,除非它们在使用以前良好地混合,或可通过与使用官能流体的设备有关的过滤器除去。官能流体的浊雾和/或浑浊,可作为流体的浊度测量,通常视为组合物不稳定的信号,或可以为分离和/或组分漏出的初期。这种状况由于性能和美学相关原因而在官能流体组合物中是不理想的。该现实性产生了对各种摩擦改进剂的使用的约束条件,例如有效的最大处理率。

[0006] 没有关于这些摩擦改进剂的使用的这些溶解性和/或相容性限制,可能实现更大的性能和设备保护,包括例如润滑剂或润滑的设备件如发动机、自动变速器、齿轮传动装置等的延长寿命。也可实现改进的燃料经济性和粘度稳定性。取决于更有效,但当以常规方式输送时,从相容性或稳定性观点看不合适的化学品的选择,更大的性能甚至可以以更少量以及更大量的化学品实现。

[0007] 需要含有更高量的摩擦改进剂,同时仍保持稳定和/或清澈的官能流体组合物。特别是需要如上所述以否则会导致组合物不稳定和/或浊雾的水平包含衍生自羟基羧酸的摩擦改进剂的官能流体组合物如发动机油组合物。本发明组合物和方法克服了这些约束条件并因此容许以否则不可能,同时仍保持官能流体组合物的稳定性和/或透明性的水平使用这些摩擦改进剂。

[0008] 发明概述

[0009] 已发现了可含有高量的摩擦改进剂,特别是在它们用于其中的官能流体组合物中具有有限溶解性和/或相容性的摩擦改进剂的官能流体组合物,从而容许更高量的这种摩

擦改进剂用于这些官能流体组合物中,同时保持总组合物的稳定性、透明性和 / 或相容性。

[0010] 本发明提供包含如下组分的组合物:(a) 可包含溶剂、官能流体或其组合的介质;和 (b) 不完全溶于介质中的摩擦改进剂组分;和 (c) 可溶于 (a) 中并与 (b) 相互作用使得 (b) 在 (a) 中的溶解性改进,或者可能更精确地 (b) 在 (a) 和 (b) 的组合中的溶解性与 (b) 在 (a) 中的溶解性相比改进的稳定组分。组分 (b) 和 (c) 可以以平均直径小于 $10\mu\text{m}$ 的分散颗粒的形式存在于组分 (a) 中。

[0011] 在一些实施方案中,组分 (b) 摩擦改进剂包含衍生自羟基羧酸的化合物,且组分 (c) 稳定组分包含:(i) 含氮分散剂或其硼酸化变体;并可进一步任选包含(ii) 金属:基质比大于 3:1 的高碱性清净剂;(iii) 磷酸烷基酯、硫代磷酸烷基酯或二硫代磷酸烷基酯的胺盐,或其组合。

[0012] 在一些实施方案中,本发明组合物导致与不含 (c) 稳定组分的相同组合物相比组合物浊度的改进,如通过较低的杰克逊浊度单位 (JTU) 和 / 或比浊度单位 (NTU) 值所定义。在一些实施方案中,本发明组合物的最大 JTU 和 / 或 NTU 值为 100。

[0013] 本发明还提供制备如本文所述清澈且稳定的组合物的方法,所述方法包括如下步骤:(I) 将组分 (b) 和 (c) 加入组分 (a) 中;和 (II) 将组分混合使得组分 (b) 和 (c) 的颗粒,或在一些实施方案中单独组分 (b) 的颗粒具有小于 $10\mu\text{m}$ 的平均直径,或在其它实施方案中以及更具体而言,不多于 10 重量 % 的颗粒具有大于 $0.5\mu\text{m}$ 的直径。另外,组分 (b) 可以以最小量,例如不少于 0.15 重量 % 存在于总组合物中。

[0014] 发明详述

[0015] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0016] 本发明提供容许否则不能使用和 / 或不能以本发明容许的水平使用的官能流体组合物中使用某些摩擦改进剂而不产生不稳定、不清澈和 / 或浊雾组合物的组合物和方法。

[0017] 本发明组合物和方法可用于其中以及与其一起使用的官能流体的类型可包括:齿轮油、传动油、水力流体、发动机油、二冲程循环油、金属加工流体、燃料等。在一个实施方案中,官能流体为发动机油。在另一实施方案中,官能流体为齿轮油。在另一实施方案中,官能流体为传动流体。在另一实施方案中,官能流体为水力流体。在另一实施方案中,官能流体为燃料。

[0018] 在一些实施方案中,本发明不包括输送装置如用于容纳摩擦改进剂并使它与它加入其中的官能流体接触的装置的使用。在一些实施方案中,本发明不包括凝胶组合物或固体组合物的使用,其中这类组合物缓慢释放一种或多种组分至官能流体中。而是,本发明提供用于通过组分组合的使用将摩擦改进剂并入官能流体中的工具,这产生具有高摩擦改进剂含量,同时仍为稳定、清澈和 / 或无浊雾的官能流体。

[0019] 在一些实施方案中,本发明提供比除缺少一种或多种组分外相同的组合物更稳定、更清澈和 / 或更少浊雾的组合物。在一些实施方案中,缺少的组分为稳定组分。在其它实施方案中,本发明组合物具有与除缺少本发明稳定组分外相同的组合物相比更低的浊度。在一些这些实施方案中,组合物的浊度表示为 JTU 和 / 或 NTU 值。在其它实施方案中,本发明组合物具有 100、90 或甚至 80 的最大 JTU 和 / 或 NTU 值。

[0020] JTU 和 NTU 值可以通过 US EPA 方法 180.1 测量。JTU 和 NTU 值也可不进一步稀释

地通过使用 Monitek Model 151 浊度计以杰克逊浊度单位 (JTU) 测量。

[0021] 介质

[0022] 本发明组合物包含介质。介质可以为溶剂、官能流体、添加剂浓缩物或其组合。

[0023] 合适的溶剂包括脂族烃、芳族烃、含氧组合物或其混合物。含氧组合物可包括醇、酮、羧酸的酯、二醇和 / 或聚乙二醇, 或其混合物。合适的溶剂还包括具有润滑粘度的油、石脑油、甲苯、二甲苯或其组合。具有润滑粘度的油可包含天然油、合成油或其混合物。具有润滑粘度的油可以为 API (American Petroleum Institute) 组 II、III、IV、V 基油或其混合物。除包括具有润滑粘度的油外, 市售脂族烃溶剂或稀释剂的实例为可由 Petrochem Carless 得到的 Pilot™ 140 和 Pilot™ 299 和 Pilot™ 900, Petro-Canada™ 100N、Nexbase™、Yubase™ 和 4-6cSt 聚 (α-烯烃)。

[0024] 合适的官能流体包括任何上列官能流体, 包括这类流体的混合物。在许多实施方案中, 除下文详述的组分 (b) 和 (c) 外, 官能流体或用作介质的其它材料含有其它添加剂。这些其它添加剂更详细地描述于下文中。

[0025] 在本发明的一个实施方案中, 介质和 / 或总组合物基本不含或不含选自硫、磷、硫酸盐灰及其组合的至少一员, 在其它实施方案中, 燃料组合物含有少于 20ppm、少于 15ppm、少于 10ppm, 或少于 1ppm 的选自硫、磷、硫酸盐灰及其组合的至少一员。

[0026] 在一个实施方案中, 介质和稳定组分可以为相同的材料。即一种材料可执行两种组分的功能。例如当本发明为浓缩物的形式时, 所存在的介质可充当稳定组分, 反之亦然。然后可将该浓缩物作为顶处理和 / 或添加剂包加入官能流体中, 产生稳定且均匀的官能流体, 所述官能流体否则在稳定剂组分 / 介质材料的不存在下会浑浊或不相容。

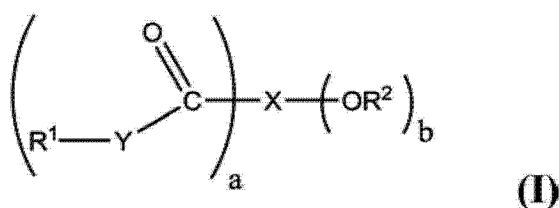
[0027] 摩擦改进剂

[0028] 本发明组合物包含摩擦改进剂组分。摩擦改进剂组分可包含至少一种在它待用于其中的介质和 / 或官能流体中不完全可溶和 / 或相容的摩擦改进剂。不完全可溶和 / 或相容意指摩擦改进剂不能保持溶解和 / 或悬浮于它加入其中的流体中, 导致流体显现出浊雾和 / 或浑浊, 或其任何组合。在一些实施方案中, 摩擦改进剂导致它用于其中的流体具有 80、90 或甚至 100 以上的 NTU 和 / 或 JTU 值。在一些实施方案中, 该流体为官能流体组合物如最终润滑剂或添加剂浓缩物。

[0029] 在一些实施方案中, 本发明摩擦改进剂可以以低浓度用流体溶解和 / 或相容, 但在较高浓度下变得较少可溶和 / 或相容。在一些实施方案中, 适用于本发明中的摩擦改进剂以或多于 0.1、0.15、0.2、0.3、0.5 或 1.0 重量 % 的浓度存在于流体中时如上所定义不完全可溶和 / 或相容。

[0030] 在一些实施方案中, 本发明摩擦改进剂包含衍生自羟基羧酸的化合物。合适的酸可包含 1 至 5 或 2 个羧基, 和 1 至 5 或 2 个羟基。在一些实施方案中, 摩擦改进剂衍生自式 I 表示的羟基羧酸:

[0031]

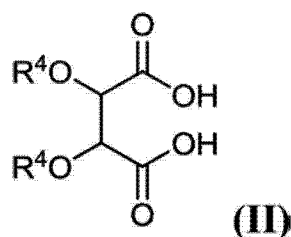


[0032] 其中 :a 和 b 可独立地为 1-5 或 1-2 的整数 ;X 可以为脂族或脂环族基团,或在碳链中含有氧原子的脂族或脂环族基团,或取代的上述类型基团,所述基团含有至多 6 个碳原子且具有 a+b 个有效连接点 ;各个 Y 可独立地为 -O-、>NH 或 >NR³,或两个 Y 一起表示在两个羰基之间形成的酰亚胺结构 R¹-N< 的氮 ;且各个 R¹ 和 R³ 可独立地为氢或烃基,条件是 R¹ 和 R³ 基团中至少一个可以为烃基 ;各个 R² 可独立地为氢、烃基或酰基,进一步条件为至少一个 -OR² 基团位于 X 内相对于至少一个 -C(O)-Y-R¹ 基团为 α 或 β 的碳原子上,且进一步条件为至少一个 R² 为氢。

[0033] 羟基羧酸借助缩合反应与醇和 / 或胺反应,形成摩擦改进剂添加剂。

[0034] 在一个实施方案中,羟基羧酸由式 II 表示 :

[0035]



[0036] 其中各个 R⁴ 独立地为 H 或烃基,或其中 R⁴ 基团一起形成环。在其中 R⁴ 为 H 的一个实施方案中,任选将缩合产物通过酰化或与硼化合物反应而进一步官能化。在另一实施方案中,不将摩擦改进剂硼酸化。

[0037] 在任何以上实施方案中,羟基羧酸可以为酒石酸、柠檬酸或其组合,还可以为这类酸的反应性等价物 (包括酯、酰基卤或酐)。所得摩擦改进剂可包括酒石酸、柠檬酸或其混合物的酰亚胺、二酯、二酰胺或酯 - 酰胺衍生物。在一个实施方案中,羟基羧酸的衍生物包括酒石酸或柠檬酸的酰亚胺、二酯、二酰胺、酰亚胺酰胺、酰亚胺酯或酯 - 酰胺衍生物。

[0038] 摩擦改进剂的制备中所用的胺可具有式 RR'NH, 其中各个 R 和 R' 独立地表示 H, 具有 1 或 8 至 30 或 150 个碳原子,即 1-150 或 8-30 或 1-30 或 8-150 个原子的烃基基团。也可使用具有下限 2、3、4、6、10 或 12 个碳原子和上限 120、80、48、24、20、18 或 16 个碳原子的碳原子范围的胺。在一个实施方案中,各个基团 R 和 R' 具有 8 或 6 至 30 或 12 个碳原子。在一个实施方案中, R 和 R' 中碳原子之和为至少 8。R 和 R' 可以为线性或支化的。

[0039] 用于制备摩擦改进剂的醇类似地含有 1 或 8 至 30 或 150 个碳原子。也可使用具有下限 2、3、4、6、10 或 12 个碳原子和上限 120、80、48、24、20、18 或 16 个碳原子的碳原子范围的醇。在某些实施方案中,醇衍生的基团中碳原子数可以为 8-24、10-18、12-16, 或 13 个碳原子。

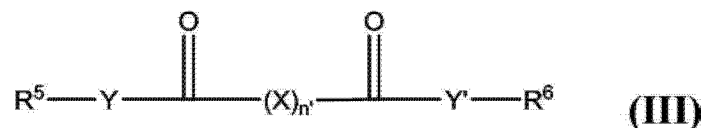
[0040] 醇和胺可以为线性或支化的, 且如果为支化的, 则支链可出现在链中的任何点且支链可具有任何长度。在一些实施方案中,所用醇和 / 或胺包括支化化合物,在又另外的实施方案中,所用醇和胺为至少 50%、75% 或甚至 80% 支化的。在一些实施方案中,醇为线性的。

[0041] 在一些实施方案中,醇和 / 或胺具有至少 6 个碳原子。因此,本发明某些实施方案使用由具有至少 6 个碳原子的支化醇和 / 或胺,例如支化 C₆₋₁₈ 或 C₈₋₁₈ 醇或支化 C₁₂₋₁₆ 醇作为单一材料或作为混合物制备的产物。具体实例包括 2- 乙基己醇和异十三醇,其后者可代表各种异构体的商品级混合物。本发明某些实施方案还使用由具有至少 6 个碳原子的线性醇,例如线性 C₆₋₁₈ 或 C₈₋₁₈ 醇或线性 C₁₂₋₁₆ 醇作为单一材料或作为混合物制备的产物。

[0042] 用于制备本发明酒石酸酯、酒石酰亚胺或酒石酰胺的酒石酸可以为市售类型（由 Sargent Welch 得到），且它通常取决于来源（天然）或合成方法（例如由马来酸）以一种或多种异构形式存在，例如 d- 酒石酸、l- 酒石酸、d, l- 酒石酸或内消旋酒石酸。这些衍生物也可由本领域技术人员容易了解的二酸的功能性等价物如酯、酰基卤、酐等制备。

[0043] 在一个实施方案中，摩擦改进剂可以由式 (III) 化合物表示：

[0044]



[0045] 其中 n' 为 0-10； p 为 1-5； Y 和 Y' 独立地为 $-\text{O}-$ 、 $>\text{NH}-$ 、 $>\text{NR}^7$ ，或通过 Y 和 Y' 基团连接，从而在两个 $>\text{C}=\text{O}$ 基团之间形成 $\text{R}^1-\text{N}-$ 基团而形成的酰亚胺基团； R^5 和 R^6 独立地为通常含有 1、4 或 6 至 150、30 或 24 个碳原子的烃基；且 X 独立地为 $-\text{CH}_2-$ 、 $>\text{CHR}^8$ 或 $>\text{CR}^8\text{R}^9$ 、 $>\text{CHOR}^{10}$ 、 $>\text{C}(\text{OR}^{10})\text{CO}_2\text{R}^{10}$ ，或 $>\text{C}(\text{CO}_2\text{R}^{10})_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{R}^8$ 或 $-\text{CHR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{CH}_2\text{OR}^{10}$ ，或 $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^{10})_2$ ，或其混合物，其中： R^7 为烃基； R^8 和 R^9 独立地为含酮基团（例如酰基）、酯基团或烃基；且 R^{10} 独立地为氢或通常含有 1-150 个碳原子的烃基。

[0046] 在一些实施方案中，式 (III) 表示的化合物具有至少一个含羟基的 X （例如 $>\text{CHOR}^{10}$ ，其中 R^{10} 为氢）。当 X 含羟基时，化合物可衍生自羟基羧酸，例如酒石酸、柠檬酸或其混合物。在一个实施方案中，化合物衍生自柠檬酸且 R^5 和 R^6 含有至少 6 或 8 个碳原子至 150，或 6 或 8 至 30 或 24 个碳原子。在一个实施方案中，化合物衍生自酒石酸且 R^5 和 R^6 含有 4 或 6 至 30 或 24 个碳原子。当 X 不含羟基时，化合物可衍生自丙二酸、草酸、氯苯基丙二酸或其混合物。

[0047] 在一个实施方案中，本发明摩擦改进剂组分包括油基酒石酰亚胺、硬脂基酒石酰亚胺、2-乙基己基酒石酰亚胺或其组合。摩擦改进剂可以以至少 0.1、0.15、0.2、0.3、0.5 或甚至 1.0 重量 % 的含量存在于本发明组合物中。摩擦改进剂可以以少于 10、7.5、5，或甚至 4 或 3 重量 % 存在。

[0048] 本发明组合物，尤其是摩擦改进剂组分可任选包含一种或多种其它摩擦改进剂。这些其它摩擦改进剂可以具有或不具有上述摩擦改进剂的溶解性和 / 或相容性问题。这些其它摩擦改进剂还能或不能帮助稳定总组合物。这些其它摩擦改进剂可包括多元醇的酯，例如甘油一油酸酯，以及它们的硼酸化衍生物；脂肪亚磷酸酯；脂肪酰胺如油酰胺；硼酸化脂肪环氧化物；脂肪胺，包括硼酸化烷氧基化脂肪胺；硫化烯烃；及其混合物。

[0049] 多元醇的酯包括甘油的脂肪酸酯。这些可以通过本领域已知的多种方法制备。许多这些酯如甘油一油酸酯和甘油一牛脂酸酯以商业规模生产。用于本发明的酯为油溶性的并优选由例如在天然产品中找到的 C_8 - C_{22} 脂肪酸或其混合物制备。脂肪酸可以为饱和或不饱和的。在来自天然来源的酸中找到的某些化合物可包括含有一个酮基团的十八碳三烯-4-酮酸。有用的 C_8 - C_{22} 脂肪酸为式 $\text{R}-\text{COOH}$ 的那些，其中 R 为烷基或链烯基。

[0050] 甘油的脂肪酸单酯是有用的。可使用单酯和二酯的混合物。单酯和二酯的混合物可含有至少约 40% 的单酯。可使用含有约 40 重量 % 至约 60 重量 % 单酯的甘油单酯和二酯的混合物。例如，可使用含有 45-55 重量 % 单酯和 55-45% 二酯的混合物的商业甘油一油酸酯。

[0051] 有用的脂肪酸为油酸、硬脂酸、异硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、亚油酸、月桂酸、亚麻酸和桐酸,和来自天然产品的酸如牛脂、棕榈油、橄榄油、花生油。

[0052] 尽管酒石酸酯和多元醇的酯如甘油一油酸酯可显现出具有表面上类似的分子结构,但观察到这些材料的某些组合实际上可提供比单独使用每种材料更好的性能,例如在防磨损中。

[0053] 脂肪酰胺已详细描述于美国专利 No. 4, 280, 916 中。合适的酰胺为 C_8 - C_{24} 脂族单羧酸酰胺且为已知的。脂肪酸基础化合物与氨反应产生脂肪酰胺。脂肪酸和由其衍生的酰胺可以为饱和或不饱和的。重要的脂肪酸包括月桂酸 (C_{12})、棕榈酸 (C_{16}) 和硬脂酸 (C_{18})。其它重要的不饱和脂肪酸包括油酸、亚油酸和亚麻酸,其所有均为 C_{18} 。在一个实施方案中,本发明脂肪酰胺为衍生自 C_{18} 不饱和脂肪酸的那些。

[0054] 脂肪胺和二乙氧基化长链胺如 N, N- 双-(2-羟乙基)-牛脂胺本身一般用作本发明的组分。两类胺为市售的。脂肪胺和乙氧基化脂肪胺更详细地描述于美国专利 4, 741, 848 中。

[0055] 在一些实施方案中,本发明组合物不包含任何这些任选摩擦改进剂,在其它实施方案中,一种或多种任何此处所列的任选摩擦改进剂不存在于本发明组合物中。

[0056] 在其它实施方案中,存在其它摩擦改进剂,且该摩擦改进剂为含有 6-28 个碳原子的脂族羧酸的酰胺。在其它实施方案中,其它摩擦改进剂为硬脂酸、油酸的酰胺或其组合。

[0057] 稳定组分

[0058] 本发明组合物包含稳定组分。本发明稳定组分可溶于介质中且与摩擦改进剂相互作用使得它在介质和 / 或总组合物中的溶解性改进。这可通过将稳定组分与摩擦改进剂联合,产生保持比通过单独摩擦改进剂所得更大的程度悬浮、分散和 / 或溶解于介质和 / 或总组合物中的相关分子的悬浮颗粒而实现。

[0059] 本发明稳定组分为在介质中与摩擦改进剂结合时导致与不包含稳定组分的相同组合物相比组合物的浊度改进的添加剂。

[0060] 在一些实施方案中,稳定组分包含:(i) 含氮分散剂或其硼酸化变体;并可进一步任选包含(ii) 金属:基质比大于 3:1 的高碱性清净剂;(iii) 磷酸烷基酯、硫代磷酸烷基酯或二硫代磷酸烷基酯的胺盐,或其组合。

[0061] 含氮分散剂或其硼酸化变体

[0062] 在一些实施方案中,稳定组分包含含氮分散剂或其硼酸化变体。含氮分散剂可以为羟基取代的琥珀酸酐化剂和多胺的反应产物,其可任选硼酸化。这类材料描述于美国专利 No. 4, 234, 435 中。在相关实施方案中,稳定组分可以为(i) 含氮分散剂;(ii) 硼酸化含氮分散剂;(iii) 烷基咪唑啉;(iv) 多亚乙基多胺和脂肪酸的反应产物;或其组合;或其组合。

[0063] 羟基取代的琥珀酸酐化剂可包括琥珀酸、卤化物、酯和酐。在一些实施方案中,该试剂为琥珀酸酐。在一个实施方案中,该试剂的羟基衍生自 M_n (数均分子量)为 500、750 或 850 至 5000、3000、2000 或 1600,且多分散性 (M_w/M_n),即重均分子量与数均分子量之比为 1.5、1.8 或 2,或至 2.5、3.6 或 3.2 的聚烯烃。在一些实施方案中,本发明无氮分散剂衍生自烃聚合物如聚异丁烯 (PIB),其基本不含 M_n 大于 1600,或 1600-3000 的聚合物。

[0064] PIB 可以为常规 PIB 或高反应性和 / 或高亚乙烯基 PIB。在一个实施方案中,所用

PIB 为常规 PIB, 在另一实施方案中, 所用 PIB 为高反应性 PIB, 在又一实施方案中, 所用 PIB 为常规和高反应性 PIB 的混合物。

[0065] 与琥珀酸酐化剂反应的胺可以为多胺。多胺可以为脂族、脂环族、杂环或芳族的。多胺的实例包括亚烷基多胺、含羟基多胺、芳族多胺和杂环多胺。这类亚烷基多胺包括亚乙基多胺、亚丁基多胺、亚丙基多胺、亚戊基多胺等。还包括高级同系物和相关杂环胺如哌嗪和 N-氨基烷基-取代的哌嗪。这类多胺的具体实例为乙二胺、二亚乙基三胺 (DETA)、三亚乙基四胺 (TETA)、三-(2-氨基乙基) 胺、丙二胺、三亚甲基二胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺 (TEPA)、六亚乙基七胺、五亚乙基六胺及其混合物。

[0066] 合适的多胺还包括如 Kirk Othmer 的“Encyclopedia of Chemical Technology”, 第 2 版, 第 7 卷, 第 22-37 页, Interscience Publishers, New York (1965) 中在标题 Ethylene Amines 下所述的亚乙基多胺。这些材料为聚亚烷基多胺的复杂混合物, 包括环状缩合产物如前述哌嗪。

[0067] 其它有用类型的多胺混合物为由将上述多胺混合物汽提以留下通常称为“多胺底部产物”的残渣而产生的那些。一般而言, 亚烷基多胺底部产物的特征可以为具有少于 2%, 通常少于 1% (重量 %) 的沸点在 200℃ 以下的材料。指定为“E-100”由 Dow Chemical Company of Freeport, Texas 得到的这类亚乙基多胺底部产物的典型试样具有在 15.6℃ 下 1.0168 的比重、33.15 重量 % 氮和在 40℃ 下 121 厘沱的粘度。该试样的气相色谱分析含有 0.93% “轻馏分”(最可能为 DETA)、0.72% TETA、21.74% TEPA 和 76.61% 五亚乙基六胺和更高 (重量计)。这些亚烷基多胺底部产物包括环状缩合产物如哌嗪和二亚乙基胺胺、三亚乙基四胺等的更高类似物等。这些亚烷基多胺底部产物可单独与酐化剂反应或可以与其它胺和 / 或多胺一起使用。

[0068] 在一些实施方案中, 含氮分散剂衍生自一种或多种上述胺和脂肪酸的反应。合适的脂肪酸包括具有含有 6、10 或 12 至 100、60、30 或 24 个碳原子的烃基的单-和二羧酸。烃基可以为线性或支化的, 在一些实施方案中, 在烃基链的末端含有单个甲基支链。合适酸的具体实例包括十二烷酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸 (包括异硬脂酸)、花生酸等。更小的酸可以与上述那些组合使用, 例如己二酸、琥珀酸、辛二酸等。在一些实施方案中, 这些含氮分散剂由异硬脂酸和亚烷基多胺如 DETA、TETA 和 / 或 TEPA 制备。

[0069] 也可将含氮分散剂硼酸化。通常硼酸化分散剂含有 0.1-5% 或 0.5-4% 或 0.7-3 重量 % 硼。在一个实施方案中, 硼酸化分散剂为硼酸化酐化胺如硼酸化琥珀酐亚胺分散剂。硼酸化分散剂描述于美国专利 3,000,916 ; 3,087,936 ; 3,254,025 ; 3,282,955 ; 3,313,727 ; 3,491,025 ; 3,533,945 ; 3,666,662 和 4,925,983 中。硼酸化分散剂通过一种或多种分散剂与一种或多种硼化合物反应而制备。可将任何本文所述分散剂在烃基取代的酐化剂和胺反应期间或以后硼酸化。

[0070] 在一个实施方案中, 硼化合物为碱或混合碱金属和碱土金属硼酸盐。这些金属硼酸盐一般为本领域已知的水化颗粒金属硼酸盐。碱金属硼酸盐包括混合碱和碱土金属硼酸盐。美国专利 3,997,454 ; 3,819,521 ; 3,853,772 ; 3,907,601 ; 3,997,454 ; 和 4,089,790 公开了合适的碱和碱金属和碱土金属硼酸盐和它们的生产方法。在一个实施方案中, 硼化合物为硼酸。

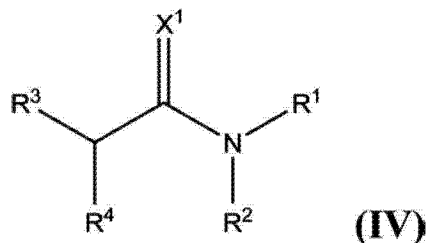
[0071] 也可将本发明含氮分散剂通过与除硼酸化剂外的任何多种试剂反应而后处理。其

中,这些为脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃基取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。详述这种处理的参考文件列于美国专利 No. 4, 654, 403 中。

[0072] 在一个实施方案中,本发明含氮分散剂被硼酸化且也可衍生自 Mn 小于 1600,或 850 或 900 至 1500 或 1200 的 PIB。

[0073] 在一些实施方案中,组分 (c) 稳定组分可以为下式表示的化合物或其盐变体:

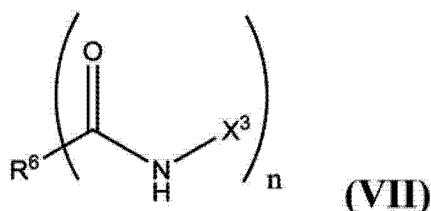
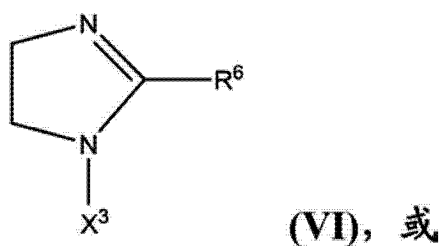
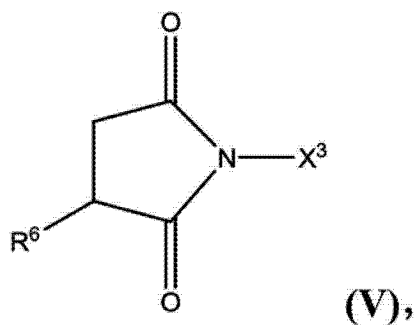
[0074]



[0075] 其中: X^1 为 O 或 NR^5 , 其中 R^1 和 R^5 可任选连接形成环; R^3 为 H 或烃基, 且 R^4 为 H、烃基或 $-CH_2C(O)-X^2$, 其中 X^2 为 $-OH$, 或上式中的 N 原子使得 $-CH_2C(O)-$ 基团形成环; 且其中各个 R^1 和 R^2 独立地为 H、烃基或 $-(CH_2CH_2NH)_n-R^1$; 且 R^5 为烃基; 条件是至少一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 为烃基, 且其中整个化合物含有至少 10 个碳原子。在一些实施方案中, 至少一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 为含有至少 10 个碳原子的烃基。

[0076] 在又一实施方案中,组分 (c) 稳定组分可以为一个或多个下式表示的化合物:

[0077]



[0078] 其中各个 R^6 独立地为烃基; 各个 X^3 独立地为衍生自多亚乙基多胺的含氮基团。

[0079] 在一个实施方案中,本发明含氮分散剂为如下任一种或多种: 衍生自如下组分的反应的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂: 硼酸、多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物, 和衍生自常规 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐; 衍生自如下组分的反应的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂: 硼

酸、多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物和衍生自高亚乙烯基 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐 ; 衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐亚胺分散剂和硼酸的反应的硼酸化分散剂, 其中聚异丁烯基琥珀酸酐亚胺分散剂衍生自多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物和衍生自常规 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐 ; 衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐和 TEPA 的非硼酸化聚异丁烯基琥珀酸酐亚胺分散剂, 所述聚异丁烯基琥珀酸酐衍生自高亚乙烯基 PIB ; 衍生自聚亚烷基胺和脂肪单羧酸的非硼酸化烷基咪唑啉。

[0080] 在又另外的实施方案中, 本发明稳定组分中所用的含氮分散剂包含至少一个含有 10、20 或 40 至 500、400 或 250 个碳原子的烃基。分散剂还可具有至少 9、10、15 或 20 的 TBN (如以下所定义以及如通过 ASTM D4739 所测定)。在分散剂被硼酸化的情况下, 它的 TBN 可以为至少 9。在分散剂未被硼酸化的情况下, 它的 TBN 可以为至少 20。在其它实施方案中, 如果分散剂被硼酸化的, 则它可含有至少 0.1、0.2、0.4 重量 % 硼。硼酸化分散剂可含有 0.1、0.2 或 0.4 至 4 或 2 重量 % 硼。在又另外的实施方案中, 分散剂可具有大于 0.7:1 的 N:CO 比。分散剂的 N:CO 比为分散剂分子内氨基与羧基的当量比。在分散剂被硼酸化的情况下, 它的 N:CO 比可以为至少 0.7:1 或至少 0.75:1。在分散剂未被硼酸化的情况下, N:CO 比可具有更高的极限, 例如 N:CO 比可以为至少 1:1 或 1.3:1, 或甚至至少 1.6:1。分散剂的 N:CO 比一般为不高于 4:1、3:1 或 2:1。上述特征中任一项可与其它组合使用。

[0081] 高碱性清净剂.

[0082] 如上所述, 稳定组分还可包含高碱性清净剂。合适的清净剂具有大于 3:1 的金属: 基质比。高碱性材料, 也称为高碱性或超碱性盐, 一般为单相均匀牛顿体系, 其特征是根据金属碱和与金属碱反应的具体酸性有机化合物的化学计量中和所需的金属碱的过量。过量金属通常用“基质: 金属比”表示, 其为金属的总当量与基质的当量之比。术语金属比的更详细描述在“Chemistry and Technology of Lubricants”, 第 2 版, R. M. Mortier 和 S. T. Orszulik 编辑, 第 85 和 86 页, 1997 中提供。

[0083] 高碱性材料的碱度一般用总碱值 (TBN) 表示。TBN 为中和所有高碱性材料的碱度所需的酸 (高氯酸或盐酸) 的量。酸的量表示为氢氧化钾 (mgKOH/g 试样)。TBN 通过使用溴酚蓝作为指示剂用 0.1N 盐酸溶液将高碱性材料滴定而测定。高碱性材料的当量由以下等式确定: 当量 = (56, 100/TBN)。本发明高碱性材料一般具有至少 100 或 200 或 250 或 255, 且一般小于 450 或不大于 400 的总碱值。

[0084] 高碱性清净剂可通过酸性材料 (通常无机酸或低级羧酸, 例如二氧化碳) 与包含酸性有机化合物、反应介质、化学计量过量的金属碱和促进剂的混合物反应而制备, 所述反应介质包含至少一种用于所述酸性有机材料的惰性有机溶剂 (矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯等)。有用的酸性有机化合物包括羧酸、磺酸、含磷酸、苯酚 (包括烷基化苯酚) 或其两种或更多种的混合物。在一些实施方案中, 酸性有机化合物为磺酸或苯酚。在整个本说明书中, 除非另外明确指出, 酸的任何提及, 例如羧酸或磺酸, 意欲包括其产酸衍生物, 例如酐、低级烷基酯、酰基卤、内酯及其混合物。

[0085] 合适的高碱性清净剂包括衍生自磺酸的高碱性磺酸钙。合适的酸包括磺酸和硫代磺酸, 及其盐, 以及包括单或多核芳族或脂环族化合物。油溶性磺酸盐多半可由一个下式表示: $R_2-T-(SO_3^-)_a$ 和 $R_3-(SO_3^-)_b$, 其中 T 为环状核, 例如苯、甲苯、萘、蒽、二苯醚、二苯硫醚、石油环烷烃或其组合; R_2 为脂族基团如烷基、链烯基、烷氧基、烷氧基烷基或其组合; $(R_2)+T$ 含

有总计至少 15 个碳原子；且 R_3 为含有至少 15 个碳原子的脂族烃基。 R_3 可以为烷基、链烯基、烷氧基烷基或碳烷氧基烷基。在一个实施方案中，磺酸具有衍生自一种上述聚烯烃的取代基 (R_2 或 R_3)，在一些实施方案中，如上所述可衍生自 PIB。

[0086] 通过与例如 SO_3 反应而由清净剂生产的副产物制备磺酸盐是本领域技术人员已知的。例如参见 John Wiley & Sons, N.Y. (1969) 出版的 Kirk-Othmer “Encyclopedia of Chemical Technology” 中的文章 “Sulfonates”，第 2 版，第 19 卷，第 291 及随后页。

[0087] 用于制备碱性金属盐的金属化合物一般为任何族 1 或族 2 金属化合物。在一些实施方案中，所用金属为钠或钾，或甚至钠。在其它实施方案中，金属碱的金属包括族 2a 碱土金属如镁、钙和钡，以及族 2b 金属如锌或镉。在一些实施方案中，族 2 金属为镁、钙、钡或锌，在一些实施方案中为镁或钙，或甚至钙。金属化合物可作为金属盐提供。盐的阴离子部分可以为氢氧根、氧、碳酸根、硼酸根和 / 或硝酸根。

[0088] 酸性材料可用于实现高碱性清净剂的形成。酸性材料可以为液体如甲酸、乙酸、硝酸和 / 或硫酸。乙酸是特别有用的。也可使用无机酸性材料如 HCl 、 SO_2 、 CO_2 和 H_2S 。在一些实施方案中，所用材料为 CO_2 ，其通常与乙酸组合使用。可使用酸性气体以实现高碱性清净剂的形成，例如二氧化碳或二氧化硫。

[0089] 促进剂为用于促进金属并入碱性金属组合物中的化学品。合适促进剂的特别全面的讨论在美国专利 2,777,874、2,695,910 和 2,616,904 中找到。这些包括醇类和酚类促进剂。醇类促进剂包括具有 1-12 个碳原子的链烷醇，例如甲醇、乙醇、戊醇、辛醇、异丙醇，和这些的混合物等。酚类促进剂包括多种羟基取代的苯和萘。有时使用各种促进剂的混合物。

[0090] 高碱性盐也可以为硼酸化配合物。这类硼酸化配合物可通过在约 50-100℃ 下将碱金属盐用硼酸加热而制备，硼酸的当量数粗略地等于盐中金属的当量数。美国专利 No. 3,929,650 公开了这种硼酸化配合物和它们的制备方法。

[0091] 合适的高碱性清净剂还包括衍生自苯酚和烷基化苯酚的那些，其可称为酚盐，例如硫化苯酚钙。酚盐可以为含硫酚盐、亚甲基桥联酚盐或其混合物。在一个实施方案中，酚盐为含硫 / 耦合酚盐。这类材料描述于美国专利 No. 6,551,965 和 EP 公开 EP 1903093 A、EP 0601721 A、EP 0271262B2 和 EP 0273588 B2 中。

[0092] 合适的酚盐清净剂可以通过烷基酚、碱土金属碱和硫反应而形成，其通常在促进剂溶剂的存在下进行以形成硫化金属酚盐。用于本发明中的烷基酚具有式 $R(C_6H_4)OH$ ，其中 R 为具有 8-40 或 10-30 个碳的直链或支链烷基，且结构部分 (C_6H_4) 为苯环。合适烷基的实例包括辛基、癸基、十二烷基、十四烷基和十六烷基。

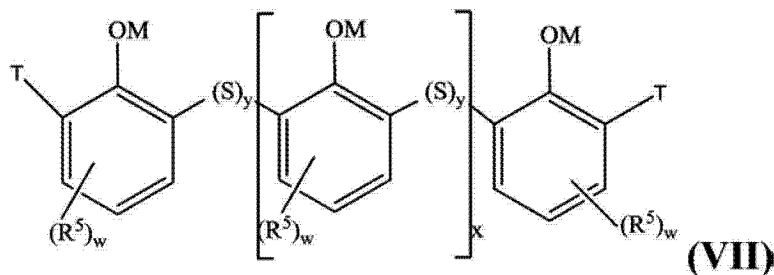
[0093] 碱土金属碱可以为任何上述那些，在一些实施方案中为钙和 / 或镁。实例包括氧化钙、氢氧化钙、氧化钡、氢氧化钡、氧化镁等。氢氧化钙，也称为熟石灰，是最常用的。促进剂溶剂，也称为互溶剂，可以为对碱土金属碱、烷基酚和硫化金属酚盐中间体具有合适溶解性的任何稳定有机液体。合适的溶剂包括二醇和二醇单醚如乙二醇、1,4-丁二醇，和乙二醇的衍生物，例如一甲醚、一乙醚等。在一个实施方案中，溶剂为一种或多种连位二醇，在另一实施方案中，溶剂包括乙二醇。反应中所用的硫可以为熔融硫形式的元素硫。

[0094] 在一些实施方案中，酚盐清净剂在助表面活性剂的存在下制备。合适的助表面活性剂包括低碱烷基苯磺酸盐、烃基取代的酰化剂如聚异丁烯基琥珀酸酐 (PIBSA)，和琥珀酰亚胺分散剂如聚异丁烯基琥珀酰亚胺。合适的磺酸盐包括分子量优选大于 400 的磺酸盐，

其通过将衍生自链长为 C_{15} - C_{80} 的烯烃或 C_2 - C_4 烯烃的聚合物的烷基苯和碱土金属如钙、钡、镁等磺化而得到。合适的助表面活性剂包括和 / 或可衍生自 PIBSA, 所述 PIBSA 本身可衍生自具有 300-5000, 或 500-3000, 或 800-1600 数均分子量的聚异丁烯。

[0095] 如上所述, 这些酚盐清净剂通过使它们与二氧化碳气体在其它碱土金属碱的存在下, 通常在促进剂溶剂的存在下反应而高碱化。在一个实施方案中, 组合物的硫化酚盐清净剂可由下式表示:

[0096]



[0097] 其中硫原子数 y 可以为 1 至 8、6 或 4; R^5 可以为氢或烃基; T 为氢或在氢中封端的 $(S)_y$ 键、离子或非酚类烃基; w 可以为 0-4 的整数; 且 M 为氢、金属离子的化合价、铵离子及其混合物。

[0098] 当 M 为当量金属离子时, 金属可以为 一价、二价、三价或这类金属的混合物。当为一价时, 金属 M 可以为碱金属如锂、钠、钾或其组合。当为二价时, 金属 M 可以为碱土金属如镁、钙、钡或这类金属的混合物。当为三价时, 金属 M 可以为铝。在一个实施方案中, 金属为碱土金属, 在另一实施方案中, 金属为钙。

[0099] 以上单体单元以这样的方式与自身 x 次组合以形成烷基苯酚的低聚物。当 x 等于 0、1、2、3 和 4 时, 低聚物描述为二聚物、三聚物、四聚物、五聚物和六聚物。通常, x 表示的低聚物的数目可以为 0、1 至 10、9、8、6、5 或甚至 2。如果浓度为 0.1、1 或甚至 2 重量 % 以上, 则低聚物通常以显著量存在。如果浓度为少于 0.1 重量 %, 则低聚物通常以痕量存在。一般而言, 对于至少 50% 的分子, x 为 2 或更高。在一些实施方案中, 总含硫酚盐清净剂含有少于 20 重量 % 二聚结构。

[0100] 在以上结构中, 各个 R^5 可以为氢或含有 4、6、8 或 9 至 80、45、30 或 20 个碳原子, 或 14 个碳原子的烃基。各芳族环上不同于氢的 R^5 取代基的数目 (w) 可以为 0 或 1 至 4、3 或 2, 或恰为 1。如果存在两个或更多个烃基, 则它们可以为相同或不同的, 且为确保油溶性, 所有环上的烃基取代基中存在的最小碳原子总数可以为 8 或 9。优选的组分包括含有具有 9-14, 例如 9、10、11、12、13、14 的碳原子数的烷基的 4-烷基化苯酚及其混合物。4-烷基化苯酚通常在 2 位上含有硫。以上结构表示的酚盐清净剂也可使用碱土金属碱如氢氧化钙高碱化。

[0101] 在一些实施方案中, 用于本发明中的酚盐清净剂为高碱性硫化碱土金属烷基酚盐, 其可任选通过并入至少一种具有式 $R-CH(R^1)-COOH$ 的羧酸或其酐或酯而被改性, 其中 R 为 C_{10} - C_{24} 直链烷基, 且 R^1 为氢。这类高碱性酚盐可通过如下组分反应而制备: (i) 如上所述非高碱性硫化碱土金属烷基酚盐, (ii) 可作为整体或以增量加入的碱土金属碱, (iii) 具有 2-4 个碳原子的多元醇、二-或三- (C_2-C_4) 二醇、亚烷基二醇烷基醚或聚亚烷基二醇烷基醚, (iv) 作为稀释剂存在的润滑油, (v) 在每次加入组分 (ii) 以后加入的二氧化碳, 和任选

(vi) 至少一种如上定义的羧酸。

[0102] 组分 (ii) 可以为任何基于上述碱土金属的, 在一些实施方案中为氢氧化钙。

[0103] 组分 (iii) 可合适地为二元醇如乙二醇或丙二醇, 或三元醇如甘油。二-或三-(C₂-C₄) 二醇可合适地为二甘醇或三甘醇。亚烷基二醇烷基醚或聚亚烷基二醇烷基醚可合适地具有下式: $R(OR^1)_xOR^2$, 其中 R 为 C₁-C₆ 烷基, R¹ 为亚烷基, R² 为氢或 C₁-C₆ 烷基, 且 x 为 1-6 的整数。合适的实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇或四甘醇的单甲基或二甲基醚。特别合适的溶剂为二甘醇单甲醚。也可使用二醇和二醇醚的混合物。在一些实施方案中, 二醇或二醇醚与无机卤化物组合使用。在一个实施方案中, 组分 (c) 为乙二醇或二甘醇单甲醚, 后者与氯化铵和乙酸组合使用。

[0104] 在一些实施方案中, 组分 (vi) 用于将酚盐改性的羧酸具有 R 基团, 所述 R 基团为可含有 10-24 或 18-24 个碳原子的非支化烷基。合适饱和羧酸的实例包括癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萘酸和木蜡酸。也可使用酸的混合物。代替, 或除羧酸外, 可使用酸的酸酐或酯衍生物, 优选酸酐。在一个实施方案中, 所用酸为硬脂酸。

[0105] 在一些实施方案中, 可将除经由组分 (i) 而已存在的以外的硫加入反应混合物中。上述反应可在催化剂的存在下进行。合适的催化剂包括氯化氢、氯化钙、氯化铵、氯化铝和氯化锌。

[0106] 在一个实施方案中, 本发明高碱性清净剂为如下任一种或多种: 衍生自磺酸的磺酸钙高碱性清净剂; 衍生自烷基化苯酚的高碱性清净剂。在一些实施方案中, 清净剂具有至少 200 或至少 255 的 TBN。在其它实施方案中, 本发明磺酸钙具有至少 250 或 300 的 TBN。在这类实施方案中, 高碱性清净剂的 TBN 小于 500、450 或甚至不大于 400。

[0107] 在一些实施方案中, 本发明稳定组分中所用高碱性清净剂可包含一种或多种 TBN 为至少 200 或 300 的上述高碱性磺酸盐。清净剂还可包含任一种 TBN 为至少 30、50、120 或至少 200 或 250 的上述高碱性酚盐清净剂。

[0108] 含磷添加剂

[0109] 稳定组分还可包含含磷添加剂, 例如磷酸烷基酯、硫代磷酸烷基酯或二硫代磷酸烷基酯的胺盐或其组合。这类添加剂一般通过一种或多种磷酸 (phosphorus acid) 如磷酸、硫代磷酸, 包括二硫代磷酸, 与不饱和酰胺如丙烯酰胺反应而制备, 以及包括磷酸或硫代磷酸的全酯或偏酯的胺盐。

[0110] 适用于制备本发明稳定组分的含磷酸包括通过一种或多种磷酸或酐与醇反应而制备的磷酸酯。所用醇可含有至多约 30、24、12 或甚至 3 个碳原子。磷酸 (phosphorus acid) 或酐可以为无机磷试剂, 例如五氧化二磷、三氧化二磷、四氧化二磷、亚磷酸、卤化磷、低级磷酯, 或硫化磷, 包括五硫化二磷。在一些实施方案中, 磷酸 (phosphorus acid) 为五氧化二磷、五硫化二磷、三氯化磷或其组合。磷酸酯可以为磷酸的单酯或二酯或其混合物。

[0111] 市售醇的实例包括 Alfo1 810 (具有 8-10 个碳原子的主要直链伯醇的混合物); Alfo1 1218 (含有 12-18 个碳原子的合成直链伯醇的混合物); Alfo1 20+ 醇 (主要具有 C₂₀ 的 C₁₈-C₂₈ 伯醇的混合物); 和 Alfo1 22+ 醇 (主要含有 C₂₂ 醇的 C₁₈-C₂₈ 伯醇)。

[0112] 在另一实施方案中, 含磷酸为硫代磷酸酯, 且可以为单-或二硫代磷酸酯。硫代磷酸酯也称为硫代磷酸。硫代磷酸酯可通过硫化磷如上述那些与任何上述醇反应而制备。单硫代磷酸酯或单硫代磷酸酯可通过硫来源如元素硫与亚磷酸二烷基酯反应而制备。硫来源

也可以为有机硫化物,例如硫耦合烯烃或二硫代磷酸酯。单硫代磷酸酯也可通过将亚磷酸二烷基酯加入含有硫来源如硫化烯烃的润滑组合物中而在润滑剂混合物中形成。

[0113] 二硫代磷酸或二硫代磷酸可与环氧化物或二醇反应,并进一步与磷酸、酐或低级酯反应。环氧化物可以为脂族环氧化物或氧化苯乙烯,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化辛烯、氧化十二烯和氧化苯乙烯。在一个实施方案中,使用氧化丙烯。二醇可以为具有 1 或 2 至 12、6 或 3 个碳原子的脂族二醇。

[0114] 上述酸性磷酸酯可与氨或胺化合物反应以形成铵盐。该盐可单独地形成,然后可将磷酸酯的盐加入润滑组合物中。作为选择,盐也可在将酸性磷酸酯与其它组分混合形成完全配制的润滑组合物时原位形成。

[0115] 合适的胺包括单胺和多胺,包括上述那些。胺可以为伯胺、仲胺或叔胺。有用的单胺可含有 1 至 24、14 或 8 个碳原子,包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺和十二胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、甲基丁胺、乙基己胺、三甲胺、三丁胺、甲基二乙胺、乙基二丁胺等。

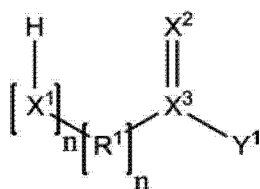
[0116] 在一个实施方案中,胺可以为脂肪 (C_{4-30}) 胺,包括但不限于正己胺、正辛胺、正癸胺、正十二胺、正十四胺、正十六胺、正十八胺、油胺等。一些实例为市售的脂肪胺如“Armeen”胺(可由 Armak Chemicals, Chicago, Illinois 得到的产品),例如 Armak 的 Armeen-C、Armeen-O、Armeen-OL、Armeen-T、Armeen-HT、Armeen S 和 Armeen SD,其中字母牌号涉及脂肪基团,例如椰油、油基、牛脂或大豆基团。

[0117] 有用的胺为 Rohm and Haas 以商品名 Primene 81R 提供的 C_{12-14} 支化叔烷基伯胺。在一个实施方案中,稳定组分为磷酸和酯的混合物的胺盐和 / 或二硫代磷酸和酯的混合物的胺盐,其中将混合物用 Primene 81R 或类似的胺或胺的混合物盐化。

[0118] 这些含磷添加剂,包括上述酸和酯的胺盐的制备更详细地讨论于美国专利 No. 6617287 中。

[0119] 在一些实施方案中,本发明稳定组分包含可由下式表示的化合物:

[0120]



[0121] 其中: X^1 为氧原子、硫原子或 $>\text{NR}^2$; X^2 为氧原子或硫原子; X^3 为碳原子、 $\text{S}=\text{O}$ 或 $\text{P}(\text{OR}^2)$; Y^1 为 $-\text{R}^2$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{O}^+\text{NHR}^1(\text{R}^2)_2$ 、 $-\text{S}^+\text{NHR}^1(\text{R}^2)_2$, R^1 为亚烷基; R^2 为烷基或 $-\text{H}$; 且各个 n 独立地为 0 或 1。

[0122] 在一些实施方案中,一种或多种上述稳定组分彼此组合地使用。在一个实施方案中,稳定剂可包括:(i) 衍生自如下组分的反应的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂:硼酸、多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物和衍生自常规 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐;(ii) 衍生自如下组分的反应的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂:硼酸、多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物和衍生自高亚乙烯基 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐;(iii) 衍生自聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂和硼酸的反应的硼酸化分散剂,其中聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂衍生自多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物和衍生自常规 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐;(iv) 衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐和 TEPA 的非硼酸化聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂,所述聚异丁烯基琥珀酸

酞衍生自高亚乙烯基 PIB ;(v) 衍生自磺酸的磺酸钙高碱性清净剂 ;(vi) 衍生自烷基化苯酚的高碱性清净剂 ;(vii) 磷酸和酯的混合物的胺盐 ;(viii) 二硫代磷酸和酯的混合物的胺盐 ;或其混合物。同时摩擦改进剂包含任何上述摩擦改进剂。在一些实施方案中,摩擦改进剂组分包含油基酒石酰亚胺、硬脂基酒石酰亚胺、2- 乙基己基酒石酰亚胺或其组合 ;并还可包含任何上述其它摩擦改进剂,特别是在本文所述介质和 / 或官能流体组合物中不具有相容性和 / 或溶解性问题的其它摩擦改进剂。

[0123] 工业应用

[0124] 本发明包括制备组合物方法,其包括将如下组分结合 : (a) 包含溶剂、官能流体或其组合的介质 ; (b) 不完全溶于介质中的摩擦改进剂组分 ; 和 (c) 可溶于 (a) 中并与 (b) 相互作用使得 (b) 在 (a) 中的溶解性改进的稳定组分。本发明方法涉及将组分 (b) 和 (c) 加入组分 (a) 中并将组分混合使得组分 (b) 和 (c) 的颗粒具有小于 $10\mu\text{m}$ 的平均直径。本发明方法产生清澈和 / 或稳定的混合物,即摩擦改进剂不会从溶液中漏出,不会使混合物显现出浑浊或浊雾,保持悬浮、分散和 / 或溶解于混合物中,或其组合,或当与不包含稳定组分的相同组合物相比时至少显示出这些方面中一项或多项的改进。

[0125] 尽管不愿受理论束缚,但认为在至少一些实施方案中,本发明组合物改进了总组合物中摩擦改进剂组分的稳定性和 / 或相容性,因为摩擦改进剂组分用增溶剂溶于配合物中。

[0126] 在一些实施方案中,本发明方法产生具有与不包含稳定组分的相同组合物相比改进的透明性的混合物,如通过较低的 JTU 和 / 或 NTU 值定义。

[0127] 在一些实施方案中,本发明组合物和 / 或由本发明方法产生的组合物包括最终官能流体和添加剂浓缩物。最终官能流体为即用的流体。添加剂浓缩物为可含有最终流体所需的所有添加剂,但为浓缩形式的组合物。这使得运输和处理更容易。在适当时候可将添加剂浓缩物与流体、溶剂如油,或类似稀释剂,以及其它添加剂混合以产生即用的最终官能流体。

[0128] 如上所述,组分 (b) 和 (c),或单独的 (b) 可以以平均直径小于 $10\mu\text{m}$ 的分散颗粒的形式存在于组分 (a) 中。在一些实施方案中,颗粒具有小于 10.5 或 $3\mu\text{m}$ 的平均直径。在其它实施方案中,颗粒具有 0.01 、 0.02 、 0.03 或 0.09 至 10.6 、 5 或 $3\mu\text{m}$ 的平均直径。在一些实施方案中,80% 的颗粒满足一个或多个上述尺寸限制。在其它实施方案中,90%、95%、99% 或甚至 100% 的颗粒满足尺寸限制。即,在一些实施方案中,不多于 10 重量 % 的颗粒具有大于 10.5 、 3 、 1 或甚至 $0.5\mu\text{m}$ 的直径。形成颗粒的方法不过多受限,可包括使用常规设备和 / 或技术将组分 (a)、(b) 和 (c) 混合。

[0129] 当指最终官能流体时,本发明所涉及的组合物可包含 : 1 、 3 或 10 至 99 、 80 或 70 重量 % 的组分 (a) 介质 ; 0.1 、 0.15 、 0.2 、 0.3 、 0.5 或 1.0 至 10 、 7.5 、 5 、 4 或 3 重量 % 的组分 (b) 摩擦改进剂 ; 和 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.5 或 2.0 至 20 、 10 、 8 、 5 、 4 或 2 重量 % 的组分 (c) 稳定组分。

[0130] 当指添加剂浓缩物时,本发明所涉及的组合物可包含 : 0.1 、 1 、 3 或 10 至 90 、 60 、 50 、 30 或 20 重量 % 的组分 (a) 介质 ; 0.1 、 0.15 、 0.5 、 1 、 5 或 8 至 60 、 30 、 20 或 10 重量 % 的组分 (b) 摩擦改进剂 ; 和 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.5 或 2.0 至 20 、 10 、 8 、 5 、 4 或 2 重量 % 的组分 (c) 稳定组分。如上所述,在一些实施方案中,介质和稳定组分可以为相同材料,在这种情况下,双功能材料可以以以上关于组分 (a) 或 (c) 提供的任何范围存在。

[0131] 在一些实施方案中,本发明组合物通过将组分 (b) 和 (c) 混入组分 (a) 中使得组分 (b) 在组分 (a) 内形成小颗粒且组分 (c) 用于稳定这些颗粒而形成。在一些实施方案中,组分 (c) 和组分 (b) 在组分 (a) 中形成混合颗粒。在一些实施方案中,一些或所有形成的颗粒在上述尺寸内。在其它实施方案中,一些或甚至所有颗粒比上述那些更大。

[0132] 在一些实施方案中,将本发明组分通过常规方法混合。所需混合量随着组成而变化,并足以产生具有所需尺寸和 / 或稳定性的颗粒。在一些实施方案中,混合可通过研磨组分而实现,在又另外的实施方案中,混合可通过在低温下研磨组分而实现。

[0133] 在一个这种实施方案中,可将摩擦改进剂如硬脂基酒石酰亚胺在稳定组分,例如琥珀酰亚胺分散剂如聚异丁烯琥珀酰亚胺的存在下混入油中。混合可以为使用常规研磨设备和技术研磨方法的形式。然而,在一些实施方案中,研磨在低温下,在一些实施方案中在小于 30℃ 下,在其它实施方案中,在 -10、0 或 5 至 30、25 或 20℃ 下完成。低温研磨可通过冷研磨设备、预冷却的组分、在研磨期间将冷却剂如干冰 (固体二氧化碳) 加入组分中,或其组合实现。所得组合物在一些实施方案中可描述为稳定分散体,在其它实施方案中,可描述为增溶化溶液,或甚至其组合,其中这类实施方案之间的主要区别可能是涉及的颗粒的尺寸。

[0134] 在其它实施方案中,本发明组合物不是通过研磨或任何其它高能量输入方法形成,而是用简单的混合和非常少的能量输入形成。

[0135] 在一些实施方案中,与本发明组合物一起使用的官能流体为燃料。本发明燃料组合物包含上述稳定组合物和液体燃料,且用于内燃机或明火燃烧器加燃料。这些组合物还可含有一种或多种本文所述其它添加剂。在一些实施方案中,适用于本发明中的燃料包括任何市售燃料,在一些实施方案中任何市售柴油燃料和 / 或生物燃料。

[0136] 按照适用于本发明中的燃料类型的描述涉及可存在于本发明含添加剂组合物中的燃料以及可向其中加入含添加剂组合物的燃料和 / 或燃料添加剂浓缩物组合物。

[0137] 适用于本发明中的燃料不过多受限。一般而言,合适的燃料通常在环境条件,例如室温 (20-30℃) 下为液体或通常在操作条件下为液体。燃料可以为烃燃料、非烃燃料或其混合物。

[0138] 烃燃料可以为石油馏分,包括如通过 ASTM 规格 D4814 所定义的汽油,或如通过 ASTM 规格 D975 定义的柴油燃料。在一个实施方案中,液体燃料为汽油,在另一实施方案中,液体燃料为无铅汽油。在另一实施方案中,液体燃料为柴油燃料。烃燃料可以为天然气合成油方法制备的烃,包括例如通过方法如费托法制备的烃。在一些实施方案中,用于本发明中的燃料为柴油燃料、生物柴油燃料或其组合。

[0139] 合适的燃料还包括较重燃料油,例如 5 号和 6 号燃料油,其也称为残余燃料油、重质燃料油和 / 或锅炉燃料油。这类燃料可单独使用或与其它,通常较轻燃料混合以形成具有较低粘度的混合物。还包括船用燃料,其一般用于船用发动机中。这些类型的燃料具有高粘度且在环境条件下可以为固体,但当加热和供入它加燃料的发动机或燃烧器中时为液体。

[0140] 非烃燃料可以为含氧组合物,通常称为氧合物,其包括醇、醚、酮、羧酸的酯、硝基链烷烃或其混合物。非烃燃料可包括甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚、甲乙酮、来自植物和动物的酯交换油和 / 或脂肪如油菜子甲基酯和大豆甲基酯,和硝基甲烷。

[0141] 烃和非烃燃料的混合物可包括例如汽油和甲醇和 / 或乙醇、柴油燃料和乙醇, 和柴油燃料和酯交换植物油如油菜子甲基酯和其它生物衍生燃料。在一个实施方案中, 液体燃料为水在烃燃料、非烃燃料或其混合物中的乳液。

[0142] 在本发明的几个实施方案中, 液体燃料可具有基于重量 50,000ppm 或更少、5000ppm 或更少、1000ppm 或更少、350ppm 或更少、100ppm 或更少、50ppm 或更少, 或 15ppm 或更少的硫含量。

[0143] 本发明液体燃料以一般大于 95 重量 % 的主要量存在于燃料组合物中, 在其它实施方案中, 以大于 97 重量 %、大于 99.5 重量 %、大于 99.9 重量 %, 或大于 99.99 重量 % 存在。

[0144] 上述组合物还可包含一种或多种其它添加剂。这类添加剂包括氧化抑制剂和抗氧化剂、摩擦改进剂抗磨剂、腐蚀抑制剂或粘度改进剂, 以及不同于上述那些的分散剂和清净剂。这些其它添加剂可以存在于介质中, 当介质包含官能流体时特别如此。当存在时, 这些其它添加剂考虑最终流体时可占总组合物的 0、0.1、0.5 或 1 至 2、5、10 或 15%, 考虑添加剂浓缩物时占总组合物的 0、0.5、1 或 2 至 4、10、20 或 40%。

[0145] 如以上范围所容许的, 在一个实施方案中, 添加剂浓缩物可包含本发明添加剂且基本不含任何其它溶剂。在这些实施方案中, 含有本发明添加剂的添加剂浓缩物为纯的, 即它不包含加入以改进浓缩物的材料处理特征如其粘度的任何其它溶剂。

[0146] 如本文所用, 术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言, 它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括: 烃取代基, 即脂族 (例如烷基或链烯基)、脂环族 (例如环烷基、环烯基) 取代基, 和芳族 -、脂族 - 和脂环族取代的芳族取代基, 以及其中环通过该分子的另一部分完成 (例如两个取代基一起形成环) 的环状取代基; 取代的烃取代基, 即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团 (例如卤素 (尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和亚硫酰基) 的取代基; 杂取代基, 即在本发明上下文中, 在具有主要烃性质的同时在由碳原子组成的环或链中含有不同于碳的取代基。杂原子包括硫、氧、氮, 且包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。一般而言, 对于每 10 个碳原子, 在烃基中存在不多于 2, 优选不多于 1 个非烃取代基; 通常, 烃基中不存在非烃取代基。

[0147] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用, 使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。例如, 金属离子 (例如清净剂的) 可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子部位。另外, 酰化剂和 / 或本发明取代烃添加剂与使用它们的组合物的其它组分相互作用时可形成盐或其它配合物和 / 或衍生物。由此形成的产品, 包括经以其意欲用途使用本发明组合物而形成的产品可能不容易描述。然而, 所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内; 本发明包括通过将上述组分混合而制备的组合物。

[0148] 除非另外指出, 本文中所有百分数值和 ppm 值为重量 % 值和 / 或基于重量计算。

实施例

[0149] 本发明通过以下实施例进一步阐述, 其阐述特别有利的实施方案。尽管提供该实施例阐述本发明, 但它们不意欲限制它。

[0150] 实施例组 1.

[0151] 通过将已知具有相容性问题的摩擦改进剂加入完全配制的 10W-30 客车机油中而

制备一组试样。这些试样中所用的摩擦改进剂为通过酒石酸和脂肪胺的缩合反应而形成的羟基羧酸衍生的添加剂并加入至 2 重量 % 的总含量（基于活性物质）。还向各试样中加入 5 重量 % 的候选稳定组分。将混合物加热至 100℃ 并搅拌直至清澈。然后将各试样冷却并在室温下储存。然后在储存以后 1 小时、1 天、3 天和 1 周时检查各试样以检查浑浊、油雾以及甚至摩擦改进剂的漏出。这些试样中所用的稳定组分包括：油胺（实施例 1-1）；依托酸异十三烷基酯（实施例 1-2）；具有 500Mn 聚异丁烯基取代基的氨基酚（实施例 1-3）；酯化异噻唑啉（实施例 1-4）；衍生自聚亚烷基胺和脂肪单羧酸的非硼酸化烷基咪唑啉（实施例 1-5）；衍生自二苯胺的烷芳基胺（实施例 1-6）；N:CO 比为 <1:1 的非硼酸化 2000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-7）；N:CO 比为 >1.6:1 的非硼酸化 1000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-8）；N:CO 比为 >1.6:1 的非硼酸化 500Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-9）；N:CO 比为 <1.6:1 的非硼酸化 2000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-10）；衍生自不同于实施例 1-10 的胺的 N:CO 比为 <1.6:1 的非硼酸化 2000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-11）；N:CO 比为 <1.1:1 的非硼酸化 2000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-12）；衍生自不同于实施例 1-12 的胺的 N:CO 比为 <1.1:1 的非硼酸化 2000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-13）；N:CO 比为 <0.8:1 的非硼酸化 2000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂（实施例 1-14）；300TBN 磺酸钙高碱性清净剂（实施例 1-15）；400TBN 磺酸钙高碱性清净剂（实施例 1-16）；255TBN 硫化苯酚钙高碱性清净剂（实施例 1-17）；>10TBN salixarene 清净剂（实施例 1-18）。

[0152] 实施例组 1 的结果在下表中提供：

[0153] 表 1- 实施例组 1 的结果

[0154]

实施例	T=0 时	1 小时时	4 小时时	3 天时	1 周时
1-1	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
1-2	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
1-3	清澈	清澈	清澈	清澈	沉降
1-4	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-5	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
1-6	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
1-7	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-8	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
1-9	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-10	清澈	清澈	清澈	浑浊	浑浊

1-11	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
1-12	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-13	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-14	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-15	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
1-16	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
1-17	清澈	清澈	清澈	浑浊	浑浊
1-18	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊

[0155] 实施例组 1 的结果显示一些材料有效地稳定了所用 2 重量 % 的羟基羧酸衍生的摩擦改进剂,而其它不能。该研究用于制备以下所述第二试样组,其用于进一步研究起作用的重要参数和证实该结果。

[0156] 如上所述制备一组实施例,不同之处在于实施例组 2 使用不同的稳定组分组,以 1.6 重量 % (基于活性物质) 的相同摩擦改进剂处理试样,并在 1 小时、4 小时、1 天、4 天和 7 天时评估试样的透明性。

[0157] 这些试样中所用的稳定剂包括: N:CO 比为 >1.6:1 的非硼酸化 1000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂 (实施例 2-1); N:CO 比为 >1.6:1 的非硼酸化 1000Mn 聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂 (实施例 2-2); 具有 1000Mn 聚异丁烯基取代基的氨基酚 (实施例 2-3); 110TBN 羟烷基胺取代酚 (实施例 2-4); 1000Mn 聚异丁烯琥珀酸酐 (实施例 2-5); 如上所述实施例 1-5 的稳定剂 (实施例 2-6); 如上所述实施例 1-10 的稳定剂 (实施例 2-7); 如上所述实施例 1-14 的稳定剂 (实施例 2-8); 如上所述实施例 1-13 的稳定剂 (实施例 2-9); 如上所述实施例 1-11 的稳定剂 (实施例 2-10); 如上所述实施例 1-7 的稳定剂 (实施例 2-11); 如上所述实施例 1-16 的稳定剂 (实施例 2-12); 如上所述实施例 1-15 的稳定剂 (实施例 2-13); 85TBN 磺酸钙高碱性清净剂 (实施例 2-14); 10TBN 磺酸钙清净剂 (实施例 2-15)。

[0158] 实施例组 2 的结果在下表中提供:

[0159] 表 2- 实施例组 2 的结果

[0160]

实施例	T=0 时	1 小时	4 小时	4 小时	4 天	1 周
2-1	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
2-2	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
2-3	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-4	清澈	清澈	清澈	清澈	浑浊	浑浊

2-5	清澈	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
2-6	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
2-7	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-8	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-9	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-10	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-11	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-12	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
2-13	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈
2-14	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
2-15	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊

[0161] 实施例组 2 的结果显示本发明稳定组分有效地稳定了所用 2 重量 % 的羟基羧酸衍生的摩擦改进剂,而其它材料不能。

[0162] 实施例组 3.

[0163] 通过将各水平的稳定组分和摩擦改进剂组分混入润滑组合物中而制备第三组试样。混合物通过将一组量的摩擦改进剂组分加入润滑组合物中,然后视稳定润滑组合物需要多少稳定剂而将递增量的具体稳定组分加入各试样中而制备。即,以在室温下储存至多 1 周以后不显示来自摩擦改进剂组分的油雾和 / 或浑浊,或至少一些稳定性改进。试样各自根据上述程序制备和评估。记录润滑组合物中稳定一组量的摩擦改进剂所需的稳定组分的量并以摩擦改进剂组分的另一浓度水平重复该步骤。

[0164] 该试样组中所用的润滑组合物为完全配制的 0W20 GF-5 发动机油组合物。当存在 0 重量 % 的摩擦改进剂组分时,该组合物为清澈的。这些试样中所用的摩擦改进剂组分为通过酒石酸和脂肪胺的缩合反应而形成的羟基羧酸衍生的添加剂。这些试样中所用的稳定组分包括:衍生自如下组分的反应的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂:硼酸、多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物,和衍生自常规 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐(实施例 3-1);衍生自如下组分的反应的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂:硼酸、多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物,和衍生自高亚乙烯基 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐(实施例 3-2);衍生自聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂和硼酸的反应的硼酸化分散剂,其中聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂衍生自多亚乙基多胺和 / 或底部产物的混合物和衍生自常规 PIB 的聚异丁烯基琥珀酸酐(实施例 3-3);衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐和多胺的非硼酸化聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂,所述聚异丁烯基琥珀酸酐衍生自高亚乙烯基 PIB(实施例 3-4);衍生自磺酸的磺酸钙高碱性清净剂(实施例 3-5);磷酸和 / 或二硫代磷酸和酯的混合物的胺盐(实施例 3-6);磷酸和 / 或二硫代

磷酸和酯的混合物（实施例 3-7）。

[0165] 下表汇总了实施例组的结果。

[0166] 表 3- 实施例组 3 的结果

[0167]

实施例(所用稳定剂)	重量%存在的摩擦改进剂	澄清所需的最小重量%
实施例 3-1	1.0 重量%	1.0 重量%
	2.0 重量%	3.0 重量%
实施例 3-2	0.7 重量%	0.5 重量%
	2.0 重量%	5.0 重量%
实施例 3-3	1.0 重量%	3.0 重量%
	2.0 重量%	8.0 重量%
实施例 3-4	0.8 重量%	0.5 重量%
	1.2 重量%	3.5 重量%
	2.0 重量%	5.0 重量%
实施例 3-5	0.3 重量%	0.5 重量%
	0.5 重量%	1.8 重量%
	0.6 重量%	1.8 重量%
	1.0 重量%	7.9 重量%
	2.0 重量%	10.9 重量%
实施例 3-6	0.5 重量%	1.0 重量%
	1.0 重量%	3.0 重量%
实施例 3-7	1.2 重量%	4.0 重量%

[0168] 将以上参考的各文件通过引用并入本发明。除实施例中,或另外明确说明外,在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。

[0169] 除非另有说明,本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。然而,除非另有说明,各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释剂。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。如本文所用,表述“基本由…组成”容许包括不实质上影响所考虑的组合物的基本和新特征的物质。如本文所用术语聚异丁烯基意指衍生自聚异丁烯的聚合链烯基,其可以为饱和或不饱和基团。