

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780006914.7

[51] Int. Cl.

C10M 133/56 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 3 月 18 日

[11] 公开号 CN 101389739A

[22] 申请日 2007.2.23

[21] 申请号 200780006914.7

[30] 优先权

[32] 2006.2.27 [33] US [31] 60/777,141

[86] 国际申请 PCT/US2007/062631 2007.2.23

[87] 国际公布 WO2007/117776 英 2007.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.27

[71] 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 E·巴尔达兹 V·A·卡里克

J·K·普德爾斯基

R·A·伊夫兰德 D·M·巴尔

M·D·吉赛尔曼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

作为润滑剂的无灰 TBN 增进剂的含氮分散剂

[57] 摘要

包含(a)具有润滑粘度的油;和(b)至少一种不含金属的添加剂的润滑剂组合物可用于润滑内燃机,所述添加剂包含总碱值为至少大约 90 的含氮分散剂。所述润滑剂具有少于 1.0%的硫酸盐灰分和至少大约 8.5 的总碱值,且所述组合物总碱值的至少 30%由不含金属的添加剂提供。该润滑剂表现出高 TBN 而不会使弹性体封条劣化。

1. 一种润滑剂组合物，其包含：

(a) 具有润滑粘度的油；和

(b) 至少一种不含金属的添加剂，包含总碱值为至少大约 90 的含氮分散剂；

所述组合物具有小于 1.0% 的硫酸盐灰分和至少大约 8.5 的总碱值；

其中该组合物总碱值的至少大约 30% 由不含金属的添加剂提供。

2. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述组合物含有最多大约 0.12 重量%磷和最多大约 0.5 重量%硫。

3. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述至少一种不含金属的添加剂 (b) 包含琥珀酰亚胺分散剂，其是烷基取代的琥珀酸酐与聚(亚烷基胺)的缩合产物并具有大于大约 1.6:1 的 N:CO 比率。

4. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (b) 上的烷基取代基是数均分子量为大约 300 至大约 1500 的聚烯。

5. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (b) 的烷基取代基包含聚丁烯且分散剂 (b) 含有每烷基取代基平均少于大约 1.3 个琥珀酰基团。

6. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (b) 的聚(亚烷基胺)包含一个或多个具有 2 至 5 个亚乙基单元和 3 至 6 个氮的聚(亚乙基胺)。

7. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (b) 具有大约 1.7:1 至大约 2.1:1 的 N:CO 比率。

8. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (b) 是硼酸化分散剂。

9. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述硼酸化分散剂包含大约 0.25% 至大约 3% 硼。

10. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中该组合物包含大约 10 ppm 至大

约 900 ppm 硼。

11. 权利要求 3 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (b) 以大约 0.1 重量%至大约 11 重量%的量存在。

12. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述含氮分散剂 (b) 以适合为组合物提供大约 1 至大约 5 总碱值的量存在。

13. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述润滑剂组合物具有大约 8.5 至大约 13 的总碱值。

14. 权利要求 1 的润滑剂组合物，还包含：

(c) N:CO 比率小于大约 1.5:1 且总碱值小于大约 90 的琥珀酰亚胺分散剂。

15. 权利要求 15 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (c) 带有数均分子量为大于大约 1500 至大约 3000 的烷基取代基。

16. 权利要求 15 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (c) 含有每烷基取代基平均大约 1.4 至大约 2.0 个琥珀酰基团。

17. 权利要求 15 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (c) 具有大约 1.1:1 至大约 1.4:1 的 N:CO 比率。

18. 权利要求 15 的润滑剂组合物，其中所述琥珀酰亚胺分散剂 (c) 以大约 0.3 重量%至大约 6.0 重量%的量存在。

19. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其还包含至少一种粘度改进剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、洗净剂、抗氧化剂、抗磨添加剂、缓蚀剂、防锈剂、密封-溶胀剂、防沫剂、倾点下降剂、特压剂、流度改进剂或铜钝化剂。

20. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述具有润滑粘度的油的量为大约 60 重量%至大约 98 重量%。

21. 权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述具有润滑粘度的油的量为大约 30 重量%至大约 80 重量%。

22. 一种通过将权利要求 1 的组分混合而制成的组合物。

23. 一种润滑内燃机的方法，包括向所述发动机供应权利要求 1 的润

滑剂组合物。

24. 权利要求 23 的方法，其中所述内燃机是重型柴油机。

25. 权利要求 24 的方法，其中所述重型柴油机配有废气再循环。

26. 一种改进机油组合物的密封相容性的方法，所述机油组合物包含具有润滑粘度的油和 N:CO 比率小于大约 1.5:1 且总碱值小于大约 90 的琥珀酰亚胺分散剂，该方法包括：

在所述机油组合物中包含至少一种不含金属的添加剂，该添加剂包含总碱值为至少大约 90 的含氮分散剂；

其中所述机油组合物具有小于 1.0% 的硫酸盐灰分和至少大约 8.5 的总碱值；

且其中所述机油组合物总碱值的至少大约 30% 由所述不含金属的添加剂提供。

作为润滑剂的无灰 TBN 增进剂的含氮分散剂

发明背景

本发明涉及特别用于内燃机的润滑剂组合物。该润滑剂含有提供显著量的组合物碱度的含氮分散剂或 TBN 增进剂。

直到 2010 年及以后的预计全球发动机排放标准要求将明显改变曲轴箱油，包括重型柴油机曲轴箱油的配方。这例如强调，提供具有明显降低的硫、磷和硫酸盐灰分的油（ASTM D-874.）。但是，这种较低含量对机油具有严重影响。降低的灰分含量例如要求必须减少用于提供碱以中和酸性燃料和润滑剂降解产物的金属洗净剂的量。对于延长的换油期，这种中和作用特别重要，其中降低的洗净剂含量可能危害油寿命。

通过提高油的总碱值（TBN，ASTM D-2896），可以延长油寿命。挑战是在不增加灰分或损害密封相容性的情况下赋予 TBN，特别是对于 Viton® 氟碳化合物（含氟聚合物）封条，这是添加碱性氮化合物时的常见问题。本发明人已经发现，在润滑剂配方，尤其是低硫、低磷、低灰分柴油配方中加入某些选定的含氮分散剂可以在不损害含氟聚合物密封相容性或在一些情况下甚至改进含氟聚合物密封相容性的情况下增进润滑剂的 TBN 水平。

本发明的润滑剂笼统而言可用于润滑装置，但特别可用作内燃机的机油。这些包括客车发动机、小型发动机、船用柴油机、固定式燃气机、二冲程和四冲程发动机和、以及用汽油、柴油燃料、有机燃料（如醇和烃-醇混合物）、天然气和氢作为燃料的发动机、还有油盘（sump）润滑和燃料润滑的发动机。其特别适用于润滑重型柴油机，例如卡车中存在的类型。其也适用于配有废气再循环系统的重型柴油机。这种系统可用于减少这类发动机的环境排放。废气再循环通过发动机的后果包括与没有 EGR 的发动机相比不同的烟炱结构和在较低烟炱含量下增加的油粘度。这类发动机

用的润滑油最好表现出最小粘度增加,例如在 6%烟炱载量下小于 12 平方毫米/秒 (cSt)。具有 EGR 的柴油机也可能具有由废气赋予润滑剂的更高的酸性燃烧产物载量,因此具有高 TBN 水平的润滑剂对于实现这类酸的中和通常是理想的。

发明概述

本发明提供了包含 (a) 具有润滑粘度的油; 和 (b) 至少一种不含金属的添加剂的润滑剂组合物,所述添加剂包含总碱值为至少 90 的含氮分散剂;所述组合物具有小于 1.0%的硫酸盐灰分和至少 8.5 的总碱值;其中该组合物总碱值的至少 30%由不含金属的添加剂提供。

本发明还提供了润滑内燃机的方法,包括向所述发动机供应前述润滑剂。

本发明还提供了改进机油组合物的密封相容性的方法,所述机油组合物包含具有润滑粘度的油和 N:CO 比率小于 1.5:1 且总碱值小于 90 的琥珀酰亚胺分散剂,该方法包括:

在所述机油组合物中包括至少一种不含金属的添加剂,该添加剂包含总碱值为至少 90 的含氮分散剂;

其中所述机油组合物具有小于 1.0%的硫酸盐灰分和至少 8.5 的总碱值;

且其中该机油组合物总碱值的至少 30%由所述不含金属的添加剂提供。

发明详述

下面通过非限制性示例方式描述各种优选特征和实施方案。

本发明由此提供了如上所述的组合物。该润滑剂组合物首先含有具有润滑粘度的油。这类油包括天然和合成油、由加氢裂化、氢化和加氢精制产生的油、未精制、精制和再精制的油及其混合物。

未精制油是直接获自天然或合成来源的通常未经 (或经过极少的) 进

一步提纯处理的那些。精制油与未精制油类似，只是它们已经在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性质。提纯技术是本领域中已知的并包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤和类似技术。再精制油也被称作再生油或再加工油，并通过与用于获得精制油的那些类似的方法获得，并通常通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术另外加工。

可用于制造本发明的润滑剂的天然油包括动物油，植物油（例如蓖麻油、猪油），矿物润滑油，例如液体石蜡油，和溶剂处理过或酸处理过的链烷型、环烷型或混合链烷-环烷型矿物润滑油，和源自煤或页岩或其混合物的油。

合成润滑油可用并包括烃油，例如聚合和共聚烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物）；聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)及其混合物；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）；聚苯（例如联苯、三联苯、烷基化聚苯）；烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚和它们的衍生物、类似物和同系物，或其混合物。

其它合成润滑油包括，含磷的酸的液态酯（例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、和癸烷膦酸二乙酯）和聚合四氢呋喃。合成油可以通过费-托（即气至液）反应制备并通常可以是加氢异构化的费托烃或蜡。

具有润滑粘度的油也可以如 American Petroleum Institute (API, 美国石油协会) Base Oil Interchangeability Guidelines（基础油互换性指南）中指定的那样进行定义。五种基础油类别如下：第 I 类（硫含量 >0.03 重量%，和/或 <90 重量%饱和物，粘度指数 80-120）；第 II 类（硫含量 <0.03 重量%，和 >90 重量%饱和物，粘度指数 80-120）；第 III 类（硫含量 <0.03 重量%，和 >90 重量%饱和物，粘度指数 >120 ）；第 IV 类（均为聚 α 烯烃（PAOs））；和第 V 类（第 I、II、III 或 IV 类中不包括的所有其它基础油）。具有润滑粘度的油包括 API 第 I 类、第 II 类、第 III 类、第 IV 类、第 V 类油及其混合物。具有润滑粘度的油通常是 API 第 I 类、第 II 类、第 III 类、第 IV 类油及其混合物。或者，具有润滑粘度的油通常是 API

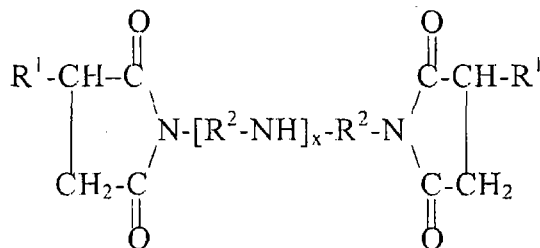
第 I 类、第 II 类、第 III 类油或其混合物，或在某些实施方案中为第 III 类油。

润滑油在本发明中通常构成组合物的主要量。由此，其通常为组合物的至少 50 重量%，例如 60 至 99%，或 83 至 98%，或 88 至 90%。但是，作为可选实施方案，本发明可以提供添加剂浓缩物，其中油可以最多为 80%，例如 30 至 80%，或 1 至 50%或至 20 重量%，或 2 至 10 重量%，且下文更详细描述的有关组分按比例增加。

润滑剂组合物也包括至少一种不含金属的添加剂。不含金属的添加剂也可以被称作无灰添加剂，因为其在经受 ASTM D 874 条件时通常不会产生任何硫酸盐灰分。添加剂如果不对润滑剂组合物的金属含量作出贡献，其就被称作“不含金属”。当然要认识到，不含金属的添加剂通常最终与润滑剂或浓缩物中的其它材料混合，且某些其它材料可能是含金属的。如果发生这种情况，来自其它材料的一些金属离子可能与不含金属的材料缔合。但是，这种原位缔合不否定所述添加剂作为不含金属的添加剂的性质。因此，更严格地说，添加剂在与其它组分混合之前是不含金属的。不含金属的添加剂包含具有至少 90 或至少 100，例如 100 至 145 总碱值（在本文中总是在净化学基础上表示，即不含常规存在的稀释油）的含氮分散剂或 TBN 增进剂。以相关方式，如果该分散剂是琥珀酰亚胺分散剂，前体烷基取代的琥珀酸酐的皂化值（通过改进的 ASTM D 94 程序）可以为 100 至 140。

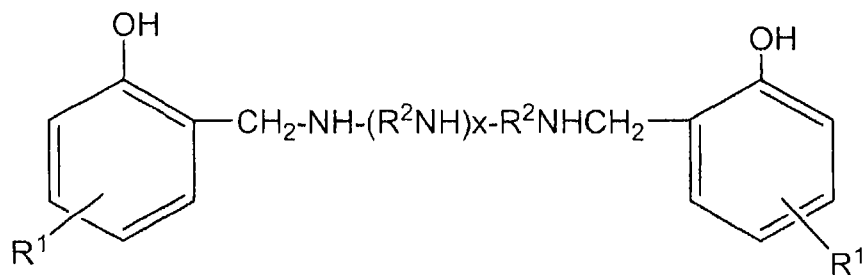
这些材料或者被称作分散剂或 TBN 增进剂。这是因为该材料在形式上具有分散剂的结构，即极性的含氮“头”，和非极性的含烃“尾”。为了最有效充当分散剂，即，为了有助于在润滑剂内分散燃烧产物或其它污染物，通常需要适当确定和平衡头和尾部分的性质和链长。但是，在本发明中，所述材料不需要总是设计成提供最佳分散性。也就是说，它们也可以主要设计成为配方提供额外碱度（作为 TBN 测得，总碱值，ASTM D-2896），且这类材料同样可以描述为 TBN 增进剂。所有这类材料都包括在本发明的这种组分的范围内，且本文对“高 TBN 分散剂”的提及应该作此理解。

高 TBN 含氮分散剂因此可以是琥珀酰亚胺分散剂,即烷基取代的琥珀酸酐与聚(亚烷基胺)的缩合产物。琥珀酰亚胺分散剂是润滑剂配制领域中非常公知的并具有各种化学结构,通常包括



其中各 R^1 独立地为烷基,通常是分子量为 300-5000 或 500-5000 的聚异丁烯基团,且 R^2 是亚烷基,通常是亚乙基 (C_2H_4)。这类分子通常由链烯基酰化剂与聚胺的反应产生,且除了上面所示简单的酰亚胺结构外在两个结构部分之间还可能有多重连接键,包括各种酰胺和季铵盐。琥珀酰亚胺分散剂更充分描述在美国专利 4,234,435 和 3,172,892 中。这类材料也可以含有酯键或酯官能团。

另一类含氮分散剂是曼尼希碱。这些是通过较高分子量的烷基取代酚、亚烷基聚胺和醛(如甲醛)的缩合形成的材料。这类材料可以具有下列通式



(包括各种异构体和类似物),并且更详细描述在美国专利 3,634,515 中。

其它含氮分散剂包括聚合分散剂添加剂,其通常是含有含氮的极性官能团以赋予聚合物分散特性的基于烃的聚合物。

分散剂也可以通过与各种试剂反应来后处理。其中包括脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。详细描述这类处理的参考文献列在美国专利 4,654,403 中。

高 TBN 含氮分散剂，特别当其为琥珀酰亚胺分散剂时，可以具有大于 1.6:1 的 N:CO 比率。也就是说，对于分散剂中的各羰基，分散剂中可有超过 1.6 个氮原子（特别是与酰胺或酰亚胺官能缔合的那些氮原子）。合适的 N:CO 比率包括 1.6:1 至 2.2:1，或 1.7:1 至 2.1:1，或大约 1.8:1。

琥珀酰亚胺分散剂上的烃基取代基可以是数均分子量为 300 至 1500 或 500 至 1500 的聚烯。此外，烃基取代基可以包含聚丁烯取代基。这类取代基的合适链长包括 300 至 1000，400 至 800，和 450 至 700 数均分子量单位。在某些实施方案中，含氮分散剂可以含有每烃基取代基平均少于大约 1.3 个琥珀酰基团，例如 1.0 至 1.2 或 1.05 至 1.15 个这类基团。

胺常用于制备高 TBN 含氮分散剂。可以使用一种或多种聚(亚烷基胺)，这些可以包含一种或多种具有 2 至 5 或 3 至 5 个亚乙基单元和 3 至 6 或 4 至 6 个氮的聚(亚乙基胺)。这类材料包括三亚乙基四胺 (TETA)、四亚乙基五胺 (TEPA) 和五亚乙基六胺 (PEHA)。这类材料通常可作为各种异构体混合物购得，其含有一定范围的亚乙基单元数和氮原子数以及各种异构体结构，包括各种环状结构。聚(亚烷基胺)同样可包含工业中已知为亚乙基胺釜脚的相对较高分子量的胺。

高 TBN 含氮分散剂也可以是如上所述的后处理分散剂。后处理分散剂通过使含氮分散剂与如脲、硫脲、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物或磷化合物的试剂反应来获得。示例性的这种材料描述在下列美国专利中：3,200,107、3,282,955、3,367,943、3,513,093、3,639,242、3,649,659、3,442,808、3,455,832、3,579,450、3,600,372、3,702,757 和 3,708,422。在某些实施方案中，分散剂是硼酸化分散剂。在某些实施方案中，硼酸化分散剂中硼的量为 0.25 或 0.5 至 3 重量%，或 1 至 2 重量%，例如 1.2 至 1.8%。

在某些实施方案中高 TBN 含氮分散剂在润滑剂组合物中的量可以为组合物重量的 0.1 % 至 11 %，或 0.1 至 7%，或 0.3 至 4%，或 0.4 至 6，或 0.6 至 2.5%，或 1 至 3%，或大约 2%。在某些实施方案中，高 TBN 含氮分散剂可以以适合为组合物提供 1 至 5 或 1 至 3 TBN，或 1.5 至 2.5 TBN，

或大约 2 TBN 的量存在。

除了高 TBN 含氮分散剂外，润滑剂组合物可以另外含有 N:CO 比率小于大约 1.5:1，例如 1.1:1 至 1.4:1 或大约 1.3:1 的琥珀酰亚胺分散剂。这类分散剂的 TBN 通常小于高 TBN 分散剂的 TBN，即小于 90 或小于 80 或 70 或 50 或 40。这种分散剂可以含有每烷基取代基平均 1.4 至 2.0 个琥珀酰基团，或 1.5 至 1.8 或大约 1.6 个琥珀酰基团。在某些实施方案中，这种额外分散剂可以带有数均分子量大于大约 1500 至大约 3000 单位，例如 2000 至 2500 或大约 2200 的烷基取代基。在其它方面，任何额外琥珀酰亚胺分散剂可以基本如对高 TBN 分散剂所述（例如，其可以硼酸化或用任何上述胺制备）。

如果需要，这种额外琥珀酰亚胺分散剂可以以组合物的最多 6 重量%，例如 0.3% 至 6.0% 或 1 至 5% 或 2 至 4% 或大约 3.6% 的量存在。额外琥珀酰亚胺分散剂的存在量在某些实施方案中与高 TBN 分散剂的量大致类似。在一些实施方案中，该额外分散剂为最终润滑剂贡献的 TBN 比高 TBN 分散剂贡献的少。

不含金属的添加剂的总量是适合为组合物提供总 TBN 的至少 30% 的量，并在某些实施方案中为 30 至 60% 或更多，或 30 至 50%，或 35 至 47%。其余 TBN（如果有的话）可以由含金属的添加剂，例如洗净剂提供。整个润滑剂组合物的 TBN 应该为至少 8.5 或 9，例如 8.5 至 13，或 9 至 11。

通常，该组合物具有最多或低于 0.5(重量)% 或最多 0.4% 或最多 0.3% 或 0.2 或 0.1% 或大约 0% 的总硫含量。一些实施方案可具有 0.01%、0.05% 或 0.1% 的硫下限。本发明的组合物中一种可能的硫来源可能是在用于制备许多添加剂，包括含氮分散剂的制造方法中所用的稀释油。排除稀释油，本发明的组合物可以具有更低的硫含量，例如 700 ppm 或更低，或 600 ppm 或更低，或 300 ppm 或更低，或 100 ppm、50 ppm、30 ppm、25 ppm、20 ppm 或 15 ppm 或更低。当包括来自稀释油的硫时，该组合物的硫含量可提高最多 800 ppm，例如最多 600 ppm 或最多 400、300 或 200 ppm。

通常，该组合物具有的总磷含量为该组合物的最多 0.12 重量%，或最

多 0.1%，或最多 0.085 重量%，或最多 0.07 或 0.055 或 0.05 重量%。在某些实施方案中，磷以 1 ppm 或 10 ppm 至 50 ppm 或 200 ppm 的量存在，或者以 0.01 至 0.08 重量%的量存在。

通常，该组合物具有的总灰分含量通过 ASTM D-874 测定为小于组合物的 1.0 重量%，例如等于或小于 0.8 重量%或 0.5 重量%。在某些实施方案中，总灰分含量为 0.1 重量%或 0.2 重量%至 0.6 重量%或 0.7 重量%。在某些实施方案中，灰分可能由洗净剂或其它含钙和/或镁金属或其它第 II 族金属的材料提供，或由其它金属，如钠或钾或其它第 I 族金属提供，或由其它金属或其组合提供。硼化合物的存在也可提供一定量的灰分。

本发明的润滑剂组合物可以还包含可常规用于配制润滑组合物的额外添加剂。因此，它们可以含有一种或多种粘度改进剂、摩擦改进剂、洗净剂、抗氧化剂、抗磨添加剂、缓蚀剂、防锈剂、密封-溶胀剂(seal-swell agent)、防沫剂、倾点下降剂、特压剂、流量改进剂和铜钝化剂。

粘度改进剂通常是聚合材料，其特征在于是数均分子量通常为 25,000 至 500,000，例如 50,000 至 200,000 的基于烃的聚合物。

烃聚合物可用作粘度指数改进剂。实例包括均聚物和两种或更多种 C_2 至 C_{30} ，例如 C_2 至 C_8 烯烃，包括 α 烯烃和内烯烃单体（其可以是直链或支链的、脂族、芳族、烷基-芳族、或脂环族）的共聚物。实例包括通过使乙烯和丙烯经已知方法共聚而制成的乙烯-丙烯共聚物。

氢化的苯乙烯-共轭二烯共聚物是另一类粘度改进剂。这些聚合物包括氢化或部分氢化均聚物，也包括无规共聚物、楔形共聚物、星形共聚物和嵌段共聚物。术语“苯乙烯”包括各种取代苯乙烯。共轭二烯可以含有 4 至 6 个碳原子，并可以包括，例如，戊间二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯和 1,3-丁二烯。可用这类共轭二烯的混合物。这些共聚物的苯乙烯含量可以为 20 重量%至 70 重量%或 40%至 60%，且脂族共轭二烯含量可以为 30%至 80%或 40%至 60%。这些共聚物可以通过本领域公知的方法制备并通常氢化以除去显著部分的其烯属双键的。

通过在自由基引发剂存在下使苯乙烯和马来酸酐共聚并此后用 C_{4-18}

醇的混合物将该共聚物酯化而获得的酯也可用作电动机润滑油中的粘度改进添加剂。聚甲基丙烯酸酯(PMA)类物质同样可用作粘度改进剂。这些材料通常由具有不同烷基(其可以是含有1至18个碳原子的直链或支链基团)的甲基丙烯酸酯单体的混合物制成。

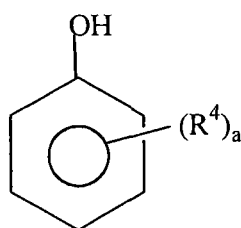
当少量含氮单体与甲基丙烯酸烷基酯共聚时,在产物中引入了分散性质。因此,这类产品具有粘度改进、倾点下降和分散的多重功能,并有时被称作分散剂-粘度改进剂。乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸N,N'-二甲基氨基乙基酯是含氮单体的实例。由一种或多种丙烯酸烷基酯的聚合或共聚获得的聚丙烯酸酯也可用作粘度改进剂。分散剂粘度改进剂也可以是用活性单体,例如马来酸酐接枝并随后用醇或胺衍化或用氮化合物接枝的乙烯和丙烯的共聚物。合适的胺包括芳胺,如US申请2006-0025316中公开的那些。分散剂粘度改进剂的实例可见于前述申请以及WO 2005/103093和WO 2005/087821。

洗净剂通常是高碱性盐。高碱性材料,或被称作高碱性或超碱性盐,通常是单相的均匀牛顿体系,其特征在于金属含量超过根据金属和与金属反应的特定酸性有机化合物的化学计算量中和存在的量。高碱性材料通过使酸性材料(通常是无机酸或低级羧酸,优选二氧化碳)与包含酸性有机化合物、用于所述酸性有机材料的包含至少一种惰性有机溶剂(矿物油、石油脑、甲苯、二甲苯等)的反应介质、化学计算过量的金属碱和促进剂(如酚或醇)的混合物反应来制备。酸性有机材料通常具有足以提供在油中的溶解度的碳原子数。过量金属的量通常以金属比率表示。术语“金属比率”是金属的总当量与酸性有机化合物当量的比率。中性金属盐具有的金属比率为1。金属含量为正盐中存在的量的4.5倍的盐具有3.5当量的金属过量或4.5的比率。

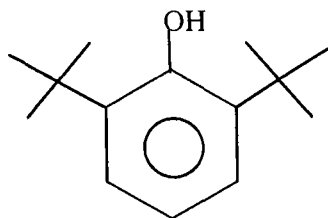
这类高碱性材料是本领域技术人员公知的。描述磺酸、羧酸、酚、膦酸和任何两种或更多种这些物质的混合物的碱式盐的制造技术的专利包括美国专利2,501,731; 2,616,905; 2,616,911; 2,616,925; 2,777,874; 3,256,186; 3,384,585; 3,365,396; 3,320,162; 3,318,809; 3,488,284; 和3,629,109。还

包括 salixarate 洗净剂, 其包括由水杨酸 (其可以为未取代的) 与烃基取代酚制成的高碱性材料, 这类实体经由 $-\text{CH}_2-$ 或其它亚烷基桥连接。Salixarate 衍生物被认为具有主要线型而非大环结构, 尽管这两种结构都预计包含在术语 “salixarate” 中。Salixarate 衍生物及其制备方法更详细描述在美国专利号 6,200,936 和 PCT 公开 WO 01/56968 中。各种前述类型的洗净剂也可以后处理, 如硼酸化分散剂的情况中那样例如用硼反应物后处理。

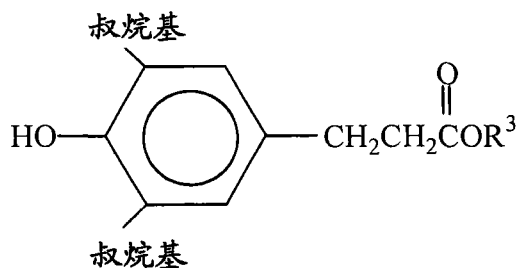
抗氧化剂包括酚类抗氧化剂, 其可以具有下列通式



其中 R^4 是含有 1 至 24 或 4 至 18 个碳原子的烷基, 且 a 是 1 至 5 或 1 至 3 或 2 的整数。酚可以是含有 2 或 3 个叔丁基的丁基取代酚, 例如

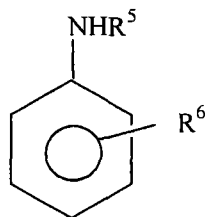


对位也可以被烃基或桥接两个芳环的基团占据。在某些实施方案中, 对位被含酯的基团占据, 例如下式的抗氧化剂

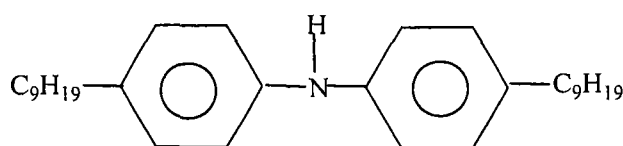


其中 R^3 是含有例如 1 至 18 或 2 至 12 或 2 至 8 或 2 至 6 个碳原子的烃基, 例如烷基; 且叔烷基可以是叔丁基。这类抗氧化剂更详细描述在美国专利 6,559,105 中。

抗氧化剂也包括芳胺，例如下式的那些



其中 R^5 可以是苯基或被 R^7 取代的苯基，且 R^6 和 R^7 可以独立地为氢或含有 1 至 24 或 4 至 20 或 6 至 12 个碳原子的烷基。在一个实施方案中，芳胺抗氧化剂可以包含烷基化二苯胺，例如下式的壬基化二苯胺



或二壬基化胺和单壬基化胺的混合物。

抗氧化剂也包括硫化烯烃，例如单-或二硫化物或其混合物。这些材料通常具有含 1 至 10 个硫原子，例如 1 至 4 或 1 或 2 个硫原子的硫化物连接键。可硫化形成本发明的硫化有机组合物的材料包括油、脂肪酸和酯、烯烃和由其制成的聚烯烃、萜烯、或第尔斯-阿尔德加成物。制备一些这类硫化材料的方法的详情可见于美国专利 No. 3,471,404 和 4,191,659。

钼化合物也可充当抗氧化剂，且这些材料也可起到各种其它作用，例如抗磨添加剂。含钼和硫的组合物在润滑油组合物中作为抗磨添加剂和抗氧化剂的应用是已知的。美国专利 No. 4,285,822 例如公开了含有含钼和硫的组合物润滑油组合物，该含钼和硫的组合物如下制备：（1）合并极性溶剂、酸性钼化合物和油溶性碱性氮化合物以形成含钼的络合物和（2）使该络合物与二硫化碳接触以形成含钼和硫的组合物。

抗氧化剂的典型量当然取决于具体的抗氧化剂及其各自的效力，但示例性总量可以为 0.01 至 5 重量%或 0.15 至 4.5%或 0.2 至 4%。在某些实施方案中，抗氧化剂可以是烷基化二苯基胺。在某些实施方案中，这种或另一抗氧化剂可以以 0.1 至 0.85 重量%的量存在。

当存在于本发明中时，摩擦改进剂可以是多元醇和脂族羧酸，通常含有 12 至 24 个碳原子的酸的单酯。多元醇和脂族羧酸的单酯可以为与葵花

油或另一天然油的混合物形式，其可以在摩擦改进剂混合物中以混合物的5至95或10至90或20至85或20至80重量%存在。

多元醇包括二醇、三醇和具有更大醇式OH基团数的醇。多羟基醇包括乙二醇，包括二-、三-和四甘醇；丙二醇，包括二-、三-和四丙二醇；丙三醇；丁二醇；己二醇；山梨糖醇；阿糖醇；甘露醇；蔗糖；果糖；葡萄糖；环己二醇；赤藓糖醇；和季戊四醇，包括二和季戊四醇；优选二甘醇、三甘醇、丙三醇、山梨糖醇、季戊四醇和季戊四醇。

构成酯的脂族羧酸包括含有12至24个碳原子的那些酸。含有含12至24个碳原子(例如14至20或16至18个碳原子)的直链烃基的酸是合适的。这类酸也可以与具有更多或更少碳原子的酸组合使用。通常，酸是单羧酸，例如十二烷酸、硬脂酸、月桂酸、山萘酸或油酸。

本发明中所用的酯可以是这类多元醇和这类羧酸的单酯。一种这样的酯是甘油单油酸酯。要理解的是，如其它这类材料的情况那样，市售级的甘油单油酸酯是包括诸如甘油、油酸、其它长链酸、甘油二油酸酯和甘油三油酸酯的材料的一种混合物。市售材料被认为包括大约 60 ± 5 重量%的化学物质“甘油单油酸酯”以及 $35 \pm 5\%$ 甘油二油酸酯，和少于大约5%三油酸酯和油酸。下述单酯的量基于任何这类混合物中存在的多元醇单酯的实际校正量计算。

适用于本发明的其它摩擦改进剂包括脂肪胺、脂肪亚磷酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪环氧化物、烷氧基化脂肪胺、脂肪酸金属盐、硫化烯烃、脂肪咪唑啉类化合物、羧酸与聚亚烷基-聚胺的缩合产物、烷基磷酸的胺盐。

在存在时，摩擦改进剂可以在无油基础上以组合物的0.01至20或0.05至10或0.1至5或0.2至3或0.5至2重量%存在。

摩擦改进剂可以在一定程度上与抗磨添加剂类别重叠。合适的抗磨添加剂包括磷酸酯或其盐；亚磷酸酯；和含磷的羧酸酯、醚和酰胺，或其混合物。在一个实施方案中，组合物基本不含含磷和/或含硫的抗磨添加剂；或组合物可以含有这类试剂。

润滑剂可以由此含有磷酸的金属盐。下式的金属盐可通过加热五硫化

二磷 (P_2S_5) 和醇或酚形成 O,O-二烷基二硫代磷酸而容易地获得,



其中 R^8 和 R^9 独立地为含有 3 至 30 个碳原子的烷基。反应提供 R^8 和 R^9 基团的醇可以是仲醇和伯醇的混合物, 例如异丙醇与 4-甲基-2-戊醇的混合物。所得酸可以与碱性金属化合物反应形成盐。化合价为 n 的金属 M 通常是铝、铅、锡、锰、钴、镍、锌或铜, 并在许多情况下为锌, 以形成二烷基二硫代磷酸锌。这类材料是公知的并且为润滑剂配制领域技术人员容易获得的。

在本发明的一个实施方案中, 抗磨添加剂是硼酸酯。硼酸酯可以通过硼化合物与至少一种选自环氧化合物、卤代醇化合物、表卤代醇化合物、醇及其混合物的化合物的反应制备。醇通常包括一元醇、二元醇、三元醇或更高级醇。

适用于制备硼酸酯的硼化合物包括硼酸(包括偏硼酸, HBO_2 , 原硼酸, H_3BO_3 , 和四硼酸, $H_2B_4O_7$)、氧化硼、三氧化硼、和硼酸烷基酯。硼酸酯也可以由卤化硼制备。硼酸酯可以含有至少一个通常含有 8 至 30 个碳原子的烷基。

相关的一类摩擦改进剂/抗磨添加剂包括美国专利 No. 4,584,115 中详细描述的硼酸化环氧化物, 并通常通过使环氧化物与硼酸或三氧化硼反应来制备。硼酸化环氧化物实际上不是环氧化物, 而是环氧化物的含硼反应产物, 并通常是硼酸酯。环氧化物可以是 C_{14-16} 或 C_{14-18} 环氧化物的市售混合物, 其可购自 ELF-ATOCHEM 或 Union Carbide 并可以由相应烯烃通过已知方法制备。纯化的环氧化合物, 例如 1,2-环氧十六烷可购自 Aldrich Chemicals。硼酸化化合物可以通过将硼化合物与环氧化物掺混并将它们在合适的温度, 通常 80 至 250°C 下, 任选在惰性液体介质存在下加热直至发生所需反应来制备。合适的硼酸化环氧化物是主要 16 碳烯烃的硼酸化环氧化物。

在另一实施方案中, 抗磨添加剂可以是脂肪酰胺。这可以是基于上述脂肪胺与羧酸的缩合或脂肪酸与氨或胺的缩合的酰胺。示例性脂肪酰胺是

油酰胺。

通常，在无油基础上，抗磨添加剂以组合物的 0 至 10，一方面 0.01 至 5，另一方面 0.02 至 2，再一方面 0.05 至 1 或 0.1 至 0.5 重量%存在。硼酸酯可以例如以 0.1-0.5%的量存在。抗磨添加剂可以单独或与其它材料组合使用。

某些上述组分，无论是硼酸化分散剂、硼酸化洗净剂、硼酸酯还是硼酸化环氧化物，可以含有硼。如果存在含硼材料，润滑剂组合物可以在某些实施方案中含有最多 1000 ppm 硼，例如 10 ppm 至 900 ppm 硼或 20 ppm 至 800 ppm 或 25 ppm 至 600 ppm 或 25 至 200 ppm 硼。

由此本发明提供了润滑内燃机的方法，包括向所述发动机供应如上所述的润滑剂组合物。发动机可以是重型柴油机并可以配有废气再循环。本发明还提供了改进包含具有润滑粘度的油和 N:CO 比率小于大约 1.5: 1 且总碱值小于大约 90 的琥珀酰亚胺分散剂的机油组合物的密封相容性的方法，包括：在所述机油组合物中包含至少一种不含金属的添加剂，该添加剂包含总碱值为至少大约 90 的含氮分散剂；其中所述机油组合物具有小于 1.0%的硫酸盐灰分和至少约 8.5 的总碱值；且其中该机油组合物总碱值的至少大约 30%由所述不含金属的添加剂提供。还提供了通过在其中加入至少一种不含金属的添加剂（其包含总碱值为至少大约 90 的含氮分散剂）来提高这类润滑组合物的 TBN 而不影响其密封性能的方法。

本文所用的术语“烃基取代基”或“烃基”以本领域技术人员公知的其普通含义使用。具体而言，其是指具有直接连接到分子剩余部分上的碳原子并主要具有烃特性的基团。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，以及环状取代基，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）；

取代的烃取代基，即含有在本发明中不会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(sulfoxy)）的取代基；

杂取代基，即在具有主要烃性质的同时在本发明的情况下在本来由碳原子构成的环或链中含有非碳成员的取代基。杂原子包括硫、氧、氮，并包括诸如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基的取代基。一般而言，对于烃基中的每 10 个碳原子，存在不多于两个，优选不多于一个非烃取代基；通常，烃基中没有任何非烃取代基。

已知的是，上述一些材料可能在最终制剂中相互作用，以致最终制剂的组分可能不同于最初添加的那些。例如，金属离子（例如洗净剂的金属离子）会迁移到其它分子的其它酸性或阴离子位点上。由此形成的产物，包括在其预期用途中使用本发明的组合物时形成的产物，不容易描述。尽管如此，所有这类改性和反应产物都包括在本发明的范围内；本发明包括通过混合上述组分而制成的组合物。

实施例

实施例 1 – 参照

基准润滑剂配方由下列组分制成：

50.1%	260 N 矿物油
21.5%	130 N 矿物油
15%	苯乙烯/异戊二烯聚合物粘度指数改进剂，包括 94% 稀释油
0.2%	倾点下降剂，包括 54% 稀释油
7.2%	琥珀酰亚胺分散剂，包括 50% 稀释油，27 TBN，N:CO 比率 1.3-1.6: 1
1.5%	高碱性磺酸钙洗净剂，包括~44% 稀释油
1.08%	高碱性烷基酚硫化钙洗净剂，包括~35% 稀释油
0.15%	烷基芳胺抗氧化剂
0.16%	硫化烯烃抗氧化剂
1.2%	受阻酚酯抗氧化剂
0.02%	噻二唑缓蚀剂
0.98%	二烷基二硫代磷酸锌，包括 9% 稀释油

0.01% 硅氧烷防沫剂，包括 90%稀释油

1.01 % 额外稀释油

实施例 2-10

在上述基准润滑剂配方中加入下表中所示量的高 TBN 含氮分散剂。这种分散剂特别是通过大约 6.5 重量份聚异丁烯取代琥珀酸酐 (M_n 大约 1000) 与 1 重量份市售四亚乙基五胺 (TEPA) 缩合制成的琥珀酰亚胺材料。该分散剂的 TBN 在含有 14%油的浓缩物中为大约 100，或在无油基础上为大约 116 (“高 TBN 分散剂”)，如下表中所报道。这是除基准配方中已存在的常规分散剂之外的。

参比例 11-13

为了比较，还通过在相同基准配方 (含有 7.2%琥珀酰亚胺分散剂) 中加入所示额外量的常规琥珀酰亚胺分散剂 (其由大约 13.2 重量份聚异丁烯 (M_n 大约 2000) 取代的琥珀酸酐和 1 重量份聚亚乙基聚胺混合物制成) 来制备一系列配方。参比分散剂的 TBN 在含有 50%油的浓缩物中为大约 27，或在无油基础上为大约 54，如下报道。

通过 MB (Mercedes Benz™) 试验和 MTU (MTU Friedrichshafen) 试验测试实验样品对 Viton™氟碳化合物样品的作用。MB 试验包括将氟碳化合物弹性体浸在含有 350 毫升待评测样品的烧杯中并将其加热至 150℃ 达 168 小时。测量处理后样品的拉伸强度的变化。MTU 试验类似，但使用不同的特定氟碳化合物弹性体试样。对于各试验，接近 0 的结果表明较好的密封相容性。

实施例	添加的分散剂，%	TBN：计算值 (实测值)	MB 试验：T/S 变化%	MTU 试验：T/S 变化%
1 基准	未添加高 TBN 分散剂	8.1 (8.1)	-58.3	-51.1
2	0.37	8.5 (8.5)	-56.6	-52.6

3	0.73	8.9 (8.9)	-53.2	-50.7
4	1.10	9.3 (9.3)	-52.5	-54.5
5	1.46	9.8 (9.6)	-48.4	-49.5
6	2.6	11.1 (10.9)	-45.5	-52.8
7	3.4	12.1 (11.9)	-47.0	-44.9
8	4.3	13.1 (13.0)	-43.5	-44.3
9	5.2	14.1 (13.9)	-42.5	-44.7
10	6.0	15.1 (14.9)	-45.4	-44.2
参比 [§] , 基准	未添加常规分散剂	8.1 (---)	-47.1	-45.2
参比 11	0.6	8.4 (---)	-48.1	-52.0
参比 12	1.1	8.7 (---)	-49.4	-53.6
参比 13	1.6	8.9 (---)	-48.5	-54.3

[§] - - 与实施例 1 基准相同的配方，重新操作以直接与参比例 11-13 进行比较。

--未测得

该结果表明，在 MB 试验中，高 TBN 分散剂的添加造成试验结果的意外改进，即减轻弹性体样品的拉伸强度的降低。相反，当添加常规分散剂时，弹性体性能几乎不变或略微变差。在 MTU 试验中，高 TBN 分散剂又造成改进的性质，尽管量级略小。在 MTU 试验中，添加的常规分散剂的存在造成密封性质明显变差。

实施例 14 和参比例 15（基准配方）

在基准配方中不存在常规分散剂的类似试验中，含有 2.6% 的相同实施例 2 高 TBN 分散剂的样品（实施例 14）（配方总 TBN = 9.1），结果表现出 -47% 的 MTU Viton™ 拉伸强度结果。与此相比，不含含氮分散剂的基准参比例 15，无论如何是商业上不可行的配方（总 TBN 6.1），为 +1.4%。实施例 14 的结果可以与实施例 6 的进行比较，表明高 TBN 分散剂在添加到已存在分散剂的组合物中时，其存在不会造成密封性质的进一步变差。

实施例 16 和 17 和参比例 18

在另一类似试验中，在等量分散剂（6.15 %，活性化学基础）但不同的 TBN 水平下评测含有高 TBN 分散剂、常规分散剂和这些分散剂的混合物的流体的密封性能。数据列在下表中：

	实施例 16	实施例 17	参比例 18
高 TBN 分散剂， %	6.15	2.55	
常规分散剂， %		3.60	6.15
TBN， 计算值（实测值）	13.3 (13.3)	11.1 (11.3)	9.4 (9.7)
MB 试验， T/S 变化 %	-51.0	-53.5	-59.7
MTU 试验， T/S 变化 %	-48.1	-47.9	-54.6

实施例 14-18 的结果表明，在其密封性能已经由于常规分散剂的存在而降低的流体中，高 TBN 分散剂的有益作用更明显。一旦在配方中已经存在含氮分散剂，可以添加产生额外 TBN 的高 TBN 分散剂而不会进一步损害密封。

实施例 19 和 20

在与实施例 1 相同的基准配方中加入 1.72 重量%实施例 2-10 的分散剂（2%，包括稀释油）- 实施例 19；或 1.72 重量%的类似分散剂（2 重量%，包括稀释油）- 实施例 20。实施例 20 的分散剂具有的 TBN 为 103（含油）或 120（在无油基础上），并使用聚胺重质馏分，也被称作亚乙基胺釜脚制备。通过 MB 试验测得的拉伸强度变化百分比对于实施例 19 为 -47.7，对于实施例 20 为 -53.1。这两个实施例与未处理的基准相比均表现出改进的结果；用四亚乙基五胺作为分散剂的胺组分制成的材料表现出比用聚胺釜脚制成的材料优异的性能。这种结果是出乎意料的，因为传统上认为，由 TEPA 作为胺源制成的分散剂与由亚乙基胺釜脚制成的分散剂相比对含氟弹性体封条的侵蚀性更大。

实施例 21（参比）和实施例 22 至 25

通过使大约 3.1 重量份聚异丁烯取代的琥珀酰亚胺酐 (M_n 大约 490) 与 1 重量份市售四亚乙基五胺 (TEPA) 缩合来制备另一种较低分子量的高 TBN 琥珀酰亚胺材料。该产物在含有 13.5% 油的浓缩物中具有大约 216 的 TBN，这相当于在无油基础上大约 250。这种较低分子量材料以及实施例 2-10 中所用的原较高分子量材料在不同于实施例 1 的基准配方中评测。这种不同的基准配方被称作参比例 21，与实施例 1 相比含有更大量的低 TBN 分散剂、洗净剂和二烷基二硫代磷酸锌，和不同的抗氧化物间比率。此外，实施例 21 的配方还含有分散剂粘度改进剂。已知该配方造成比实施例 1 的基准配方更严重的封条降解。因此，实施例 22 至 25 的试验结果不能与之前的实施例直接比较。

在实施例 21 的基准配方中加入各种量的较高和较低 M_n 的高 TBN 材料，并如上所述通过 MB 试验评测含氟聚合物封条性能。结果列在下表中：

实施例	添加的分散剂，%	流体的 TBN：计算值（实测值）	MB 试验：TS 变化%
21（参比）	无（基准）	8.3 (8.4)	-60.2
22	较高 M_n ，高 TBN, 3.35	12.4 (12.1)	-67.2
23	较高 M_n ，高 TBN, 1.67	10.4 (10.1)	-65.0
24	较低 M_n ，高 TBN, 1.60	12.4 (11.3)	-59.2
25	较低 M_n ，高 TBN, 0.8	10.4 (9.8)	-66.7

结果表明，在所有情况下，可以添加高 TBN 分散剂而不会明显损害这种侵袭性基准流体的密封性能。此外，在相等处理水平下（1.60-1.67%），较低分子量材料提供较好的密封性能，而赋予配方更高的 TBN 水平。

应该理解的是，本文所报道的性能集中于含氟弹性体封条，其被公认为在常规含氮分散剂存在下容易降解。当然会预计到其它化学组成的封条的性能取决于其它变量并可不同地受到影响。

上文提到的各文献经此引用并入本文。除非在实施例或其它地方明确

指明，在本说明书中指定的材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值量应理解为用词语“大约”修饰。除非另行指明，本文提到的各化学品或组合物应该被认为是市售级材料，其可以含有异构体、副产物、衍生物和通常已知在市售级中存在的其它这类材料。但是，除非另行指明，各化学组分的量不包括市售材料中常规存在的任何溶剂或稀释油。要理解的是，本文所列的上限和下限量、范围和比率极限值可以独立地组合。类似地，本发明的各要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。本文所用的术语“基本由...构成”允许包括不会实质影响所述组合物的基础和新型特性的物质。