



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105018182 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201510165709. 1

(22) 申请日 2015. 04. 09

(30) 优先权数据

14/255465 2014. 04. 17 US

(71) 申请人 雅富顿化学公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 C. W. 贝内特 M. T. 德夫林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段菊兰 李炳爱

(51) Int. Cl.

C10M 141/12(2006. 01)

C10M 169/04(2006. 01)

C10N 30/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

具有改良摩擦特性的润滑剂添加剂和润滑剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及润滑剂添加剂, 用来减小润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法和用来改善燃料经济性的方法。所述添加剂包括 a) 和 b) 的协同混合物:a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物, 其量足够提供润滑剂组合物约 200 至约 1000ppm 重量的磷, b) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比例在约 0. 3:1 至约 2. 0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子。所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的边界摩擦系数的协同减小的量存在于所述润滑剂添加剂中。

1. 用于减小润滑剂组合物的边界摩擦系数的润滑剂添加剂,其包含以下 a) 和 b) 的协同混合物:

a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物,其量足够提供润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷,和

b) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比例在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子, 其中所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的边界摩擦系数的协同减小的量存在于所述润滑剂添加剂中。

2. 权利要求 1 的润滑剂添加剂, 其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.5 至约 1.0 wt. % 的组分 (b)。

3. 权利要求 1 的润滑剂添加剂, 其中组分 (a) 以足够提供所述润滑剂组合物约 400 至约 800 ppm 重量的磷的量存在于所述润滑剂添加剂中。

4. 权利要求 1 的润滑剂添加剂, 其中组分 (a) 包含 (i) 衍生自伯醇的含金属的磷抗磨化合物和 (ii) 衍生自仲醇的含金属的磷抗磨化合物的混合物, 其中 (i) 与 (ii) 的重量比例在 0:1 至约 4:1 的范围, 其基于由 (i) 和 (ii) 提供给所述润滑剂组合物的 ppm 重量的磷。

5. 权利要求 1 的润滑剂添加剂, 其中组分 (a) 衍生自伯醇和仲醇的混合物。

6. 包含基油和约 2 wt. % 至约 12 wt. % 的权利要求 1 的润滑剂添加剂的润滑剂组合物。

7. 用来协同减小润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法, 其包括混合具有第一边界摩擦系数的具有润滑黏度的基油与润滑剂添加剂, 所述润滑剂添加剂包含:

a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物, 其量足够提供所述润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷; 和

b) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比例在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子, 其中所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的第二边界摩擦系数的量存在于所述润滑剂添加剂中, 第二边界摩擦系数小于所述润滑剂组合物的第一边界摩擦系数,

其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.2 至约 2.0 wt. % 的组分 (b)。

8. 权利要求 7 的方法, 其中在不存在组分 (a) 时, 组分 (b) 和所述基油的第四边界摩擦系数大于第一边界摩擦系数、第二边界摩擦系数和第三边界摩擦系数。

9. 用来改善汽车燃料经济性的方法, 其包括用润滑剂组合物润滑所述汽车, 所述润滑剂组合物包含:

a) 具有润滑黏度的基油;

b) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物, 其量足够提供所述润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷; 和

c) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比例在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子, 其中所述多元醇以足够与组分 (b) 一起提供所述润滑剂组合物边界摩擦系数的量存在于所述润滑剂添加剂中, 该边界摩擦系数协同性地小于仅含组分 (b) 或组分 (c) 之一的润滑剂组合物的边界摩擦系数,

其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.2 至约 2.0 wt.% 的组分 (b)。

10. 权利要求 9 的方法, 其中组分 (b) 衍生自伯醇和仲醇的混合物。

具有改良摩擦特性的润滑剂添加剂和润滑剂组合物

技术领域

[0001] 本公开内容涉及润滑剂添加剂和润滑剂组合物,其为发动机油和齿轮应用提供改良摩擦特性。特别地,本公开内容涉及一种独特的含金属的磷抗磨剂和多元醇的组合,其为润滑剂组合物协同提供改良的边界摩擦特性。

背景技术

[0002] 近几年对于生产节能的润滑组分已有逐渐增长的关注。此外,现代发动机油规格要求润滑剂在标准化的发动机测试中表现出燃料效率 (fuel efficiency)。润滑剂膜的厚度和摩擦特性会影响机油的燃料经济性方面的性质 (fuel economy properties) 是已知的。

[0003] 当机器 (发动机, 齿轮系统或传动) 内的摩擦表面相互接触时, 会存在摩擦力, 其阻碍表面的移动。这种摩擦力, 被称为边界摩擦, 会降低机器的效率。可使用高频往复设备 (HFRR) 测定润滑剂组合物的边界摩擦系数。已知道在 HFRR 中测量的边界摩擦与汽车的燃料效率有关。润滑剂组合物的减少边界层摩擦的能力是通过测定的边界润滑体系 (regime) 摩擦系数 (COF) 反映出来的。较小的数值表示较小的摩擦和因此改良的燃料经济性。

发明内容

[0004] 本公开内容涉及一种润滑剂添加剂, 降低润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法, 和改善燃料经济性 (或成本, economy) 的方法。所述添加剂包括以下 a) 和 b) 的协同混合物: a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物, 其量足够提供润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷, 和 b) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比率在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子。所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的边界摩擦系数的协同减小的量存在于所述润滑剂添加剂中。

[0005] 本公开内容的另一实施方案提供一种用于协同降低润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法。该方法包括混合具有第一边界摩擦系数的具有润滑粘度的基油与一种润滑剂添加剂, 其含有 a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物, 其量足够提供所述润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷, 和 b) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比率在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子。所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的第二边界摩擦系数的量存在于所述润滑剂添加剂中, 第二边界摩擦系数小于所述润滑剂组合物的第一边界摩擦系数。

[0006] 本公开内容的又一实施方案提供了改善汽车燃料经济性 (或成本, economy) 的方法。该方法包括用一种润滑剂组合物润滑所述汽车, 所述润滑剂组合物包含 a) 具有润滑粘度的基油; b) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物, 其量足够提供所述润滑剂

组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷；和 c) 衍生自二醇和单醇的多元醇，二醇与单醇的摩尔比率在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围，其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子。所述多元醇以足够提供所述润滑剂组合物边界摩擦系数的量与组分 (b) 一起存在于所述润滑剂添加剂中，该边界摩擦系数协同性地小于仅含组分 (b) 或组分 (c) 之一的润滑剂组合物的边界摩擦系数。

[0007] 本文描述的添加剂和方法的一个意想不到的益处是：含金属的磷抗磨化合物和多元醇的组合减小了边界摩擦系数，虽然事实是，在不存在含金属的磷抗磨化合物时，同样的多元醇可能实际上增加基油的边界摩擦系数。另外边界摩擦系数也可能小于在不存在多元醇时由含金属的磷抗磨化合物提供的边界摩擦系数。

具体实施方式

[0008] 术语

提供术语的以下定义以解释本文使用的某些术语的含义。

[0009] 术语“油组合物”、“润滑组合物”、“润滑油组合物”、“润滑油”、“润滑剂组合物”、“润滑的组合物”、“全配方的润滑剂组合物 (fully formulated)”、“润滑剂”、“曲轴箱油”、“曲轴箱润滑剂”、“发动机油”、“发动机润滑剂”、“马达油 (motor oil)” 和 “马达润滑剂 (motor lubricant)” 被视为是同义的，是完全可互换的术语，其指的是包含较多量的基油和较少量的添加剂组合物的成品润滑产品。

[0010] 本文使用的术语“添加剂组合 (additive package)”、“添加剂浓缩物”、“添加剂组合物”、“发动机油添加剂组合”、“发动机油添加剂浓缩物”、“曲轴箱添加剂组合”、“曲轴箱添加剂浓缩物”、“马达油添加剂组合”、“马达油浓缩物” 被视为是同义的，是完全可互换的术语，其指的是润滑组合物的一部分，并不包括大量的基油原料混合物 (stock mixture)。添加剂组合可包括或不包括黏度指数改进剂 (viscosity index improver) 或倾点降低剂 (pour point depressant)。

[0011] 本文使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”是取其普通的涵义使用，其是本领域技术人员所熟知的。具体地讲，它指的是具有被直接连接到分子其余部分的碳原子和具有主要的烃类特性的基团。烃基基团的例子包括：

(a) 烃取代基，即，脂肪族（例如，烷基或烯基），脂环族（例如，环烷基，环烯基）取代基，和芳香族，脂肪族和脂环族取代的芳香族取代基，以及环状的取代基，其中通过分子的另一部分使环得以完整（即，两个取代基一起形成了一个脂环族部分）；

(b) 取代的烃取代基，即，含有非烃基团的取代基，在本公开内容的上下文中，非烃基团不会改变主要的烃取代基（例如，卤（特别地氯和氟），羟基，烷氧基，巯基，烷基巯基，硝基，亚硝基，氨基，烷基氨基，和亚砷基）；以及

(c) 杂取代基，即，在本公开内容的上下文中，虽然该取代基具有主要的烃特性，但在环或链上含有除了碳以外的原子，否则由碳原子组成。杂原子可包括硫、氧和氮，并且包括取代基例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。总地来说，烃基基团的每十个碳原子中将存在不超过两个，例如，不超过一个的非烃取代基；典型地，在烃基基团中不会有非烃取代基。

[0012] 本文使用的术语“重量百分比”，除非另外特别地指出，意思是所列举组分占整个组合物重量的百分比。

[0013] 本文使用的术语“可溶的、“油溶的”或“可分散的”可能,但不一定表明化合物或添加剂是以所有的比例可溶于、可溶解于、可混溶于或能够悬浮于油中。然而,上述术语确实指,它们,例如,可溶于、可悬浮于、可溶解于或稳定地分散在油中至一程度,以足够在使用该油的环境中发挥它们的预期影响。此外,如果有需要,其它添加剂的附加结合也可能允许结合较高水平的特别添加剂。

[0014] 本文采用的术语“TBN”被用来表示总碱数 (mg KOH/g),如通过 ASTM D2896 或 ASTM D4739 方法被测定。

[0015] 本文采用的术语“烷基”指的是具有约 1 至约 100 个碳原子的直链、支链、环状和 / 或取代的饱和链部分。

[0016] 本文采用的术语“烯基”指的是具有约 3 至约 10 个碳原子的直链、支链、环状和 / 或取代的不饱和链部分。

[0017] 本文采用的术语“芳基”指的是单环和多环的芳香族化合物,其可包括烷基、烯基、烷基芳基、氨基、羟基、烷氧基、卤取代基和 / 或杂原子 (包括但不限于,氮、氧和硫)。

[0018] 本说明书的润滑剂,各组分的组合或单独组分可适用于各种不同类型的内燃机。合适的发动机类型可包括但不限于重负荷柴油机、客车、轻负荷柴油机、中速柴油机或船用发动机。内燃机可以是加柴油燃料的发动机,加汽油燃料的发动机,加天然气燃料的发动机,加生物燃料的发动机,加柴油 / 生物燃料混合燃料的发动机,加汽油 / 生物燃料混合燃料的发动机,加酒精燃料的发动机,加汽油 / 酒精混合燃料的发动机,加压缩天然气 (CNG) 燃料的发动机,或它们的混合。内燃机也可与提供动力的电源或电池源一起使用。这样配置的发动机通常被称为混杂发动机。内燃机可以是 2- 冲程, 4- 冲程或转子发动机。合适的内燃机包括船用柴油发动机、航空活塞发动机、低负荷柴油发动机和摩托车、汽车、机车和卡车发动机。

[0019] 内燃机可含有铝合金、铅、锡、铜、铸铁、镁、陶瓷、不锈钢、复合材料,和 / 或它们的混合物中的一种或更多种组分。组分可被涂布有,例如,金刚石类碳涂层、润滑涂层、含磷涂层、含钼涂层、石墨涂层、含纳米颗粒涂层和 / 或它们的混合物。铝合金可包括硅酸铝、氧化铝或其它的陶制材料。在一个实施方案中,铝合金为硅酸铝表面。本文使用的术语“铝合金”将与“铝复合材料”同义并旨在描述以微观或近微观水平相互混合或反应的包含铝的组分或表面和另一组分 (不论其具体结构)。这会包括具有除了铝之外的金属的任何常规的合金以及具有非金属元素或化合物的复合材料或合金类似结构如陶瓷类似材料。

[0020] 内燃机的润滑剂组合物可适合用于任何发动机的润滑剂,不考虑硫、磷、或硫酸化的灰分 (ASTM D-874) 含量。发动机油润滑剂的硫含量可为约 1 wt% 或更少,或约 0.8 wt% 或更少,或约 0.5 wt% 或更少,或约 0.3 wt% 或更少。在一个实施方案中,硫含量可在约 0.001 wt% 至约 0.5 wt%,或约 0.01 wt% 至约 0.3 wt% 的范围内。磷含量可为约 0.2 wt% 或更少,或约 0.1 wt% 或更少,或约 0.085 wt% 或更少,或约 0.08 wt% 或更少,或甚至约 0.06 wt% 或更少,约 0.055 wt% 或更少,或约 0.05 wt% 或更少。在一个实施方案中,磷含量可为约 50 ppm 至约 1000 ppm,或约 325 ppm 至约 850 ppm。硫酸化的灰分总含量可为约 2 wt% 或更少,或约 1.5 wt% 或更少,或约 1.1 wt% 或更少,或约 1 wt% 或更少,或约 0.8 wt% 或更少,或约 0.5 wt% 或更少。在一个实施方案中,硫酸化的灰分含量可为约 0.05 wt% 至约 0.9 wt%,或约 0.1 wt% 或约 0.2 wt% 至约 0.45 wt%。在另一实施方案

中,硫含量可为约 0.4 wt% 或更少,磷含量可为约 0.08 wt% 或更少,和硫酸化的灰分为约 1 wt% 或更少。在又一实施方案中,硫含量可为约 0.3 wt% 或更少,磷含量为约 0.05 wt% 或更少,和硫酸化的灰分可为约 0.8 wt% 或更少。

[0021] 在一个实施方案中,润滑组合物为一种发动机油,其中润滑组合物可具有 (i) 约 0.5 wt% 或更少的硫含量,(ii) 约 0.1 wt% 或更少的磷含量,和 (iii) 约 1.5 wt% 或更少的硫酸化的灰分含量。

[0022] 在一个实施方案中,润滑组合物适合于 2- 冲程或 4- 冲程的船用柴油内燃机。在一个实施方案中,船用柴油内燃机为 2- 冲程的发动机。

[0023] 此外,本说明书的润滑剂可能适合满足一个或更多个工业规格要求,例如 ILSAC GF-3, GF-4, GF-5, GF-6, PC-11, CI-4, CJ-4, ACEA A1/B1, A2/B2, A3/B3, A5/B5, C1, C2, C3, C4, E4/E6/E7/E9, Euro 5/6, Jaso DL-1, Low SAPS, Mid SAPS, 或原始设备制造商规格,例如 Dexos™ 1, Dexos™ 2, MB-Approval 229.51/229.31, VW 502.00, 503.00/503.01, 504.00, 505.00, 506.00/506.01, 507.00, BMW Longlife-04, Porsche C30, Peugeot Citroën Automobiles B71 2290, Ford WSS-M2C153-H, WSS-M2C930-A, WSS-M2C945-A, WSS-M2C913A, WSS-M2C913-B, WSS-M2C913-C, GM 6094-M, Chrysler MS-6395, 或本文未提到的任何过去或将来的 PCMO 或 HDD 规格。在客车马达油 (PCMO) 应用的某些实施方案中,成品流体中磷的量为 1000 ppm 或更少或 900 ppm 或更少或 800 ppm 或更少。

[0024] 其它的金属构件 (hardware) 可能不适合与公开的润滑剂一起使用。“功能流体”是涵盖各种流体的术语,其中各种流体包括但不限于拖拉机液压流体、动力传动流体 (包括自动传动流体,不断变化的传动流体和手动传动流体)、液压油 (包括拖拉机液压流体),某些齿轮油,动力转向流体,用于风力涡轮机、压缩机中的流体,某些工业流体,和与动力火车组件有关的流体。应注意,由于各种不同的传动装置具有不同的设计,其导致对明显不同的功能特性的流体的需求,在这些液例如自动传动流体的每一种中有各种不同类型的流体。这与术语“润滑液”是相反的,其不是被用来产生或传递动力。

[0025] 对于拖拉机液压流体,例如,这些流体为通用产品,其被用于除了润滑发动机以外的在拖拉机中的所有润滑剂应用。这些润滑应用可包括齿轮箱,动力输出和离合器,后轴,减速齿轮,湿式制动器,和液压配件的润滑。

[0026] 本公开内容提供新颖的润滑油混合物,其被特别地配制以用作汽车曲轴箱润滑剂。本公开内容的实施方案可提供适合曲轴箱应用且具有在以下特性上的改进的润滑油:空气滞留 (air entrainment),酒精燃料兼容性,抗氧化性,抗磨性能,生物燃料兼容性,消泡性能 (foam reducing properties),减小摩擦,燃料经济性,防止早燃,防锈作用,淤渣和/或烟灰可分散性,和耐水性。

[0027] 本公开内容的发动机油可通过将一种或更多种添加剂 (如下文详细描述) 加入合适的基油配方来配制。添加剂可以添加剂组合 (或浓缩物) 的形式与基油结合或,备选地,可能单独地与基油结合。全配方的发动机油可表现出改良的性能特性,其基于加入的添加剂和它们各自的比例。

[0028] 本公开内容的其它细节和益处会在随后的说明书部分被陈述,和/或可通过本公开内容的实践习得。通过在附录权利要求中特别指明的要素和组合物可实现和获得本公开

内容的细节和益处。应理解,上述概括性描述和以下的详细描述只是示例性的和解释性的并如所请求保护的,不局限于本公开内容。

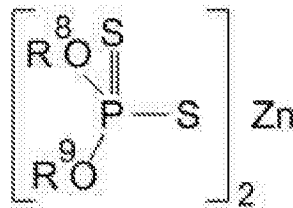
[0029] 详述

含金属的磷抗磨组分

如上所述,本公开内容涉及一种润滑剂添加剂,减小润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法,和改善燃料经济性(或成本,economy)的方法。本文描述的添加剂和方法中的一个重要组分为衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物。这类抗磨剂典型地包括二烷基二硫代磷酸金属盐,其中金属可为碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。锌盐最常用于润滑油中。

[0030] 可根据已知的技术通过首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA)(通常经由一种或多种的醇或苯酚与 P_2S_5 的反应)和然后用金属化合物中和所形成的DDPA来制备二烷基二硫代磷酸金属盐。例如,可通过使伯醇、仲醇、或伯醇和仲醇的混合物与 P_2S_5 反应来制备二硫代磷酸。为了制备金属盐,可使用任何碱性或中性的金属化合物,但最常使用氧化物,氢氧化物和碳酸盐。添加剂商品通常含有过量的金属,这是由于在中和反应中使用了过量的碱性金属化合物。

[0031] 通常使用的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是二烷基二硫代磷酸的油溶盐且可通过下式表示:



其中 R^8 和 R^9 可为相同或不同的烃基团,其含有1至18,典型地2至12个碳原子且包括基团例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团。特别期望作为 R^8 和 R^9 基团的是具有2至8个碳原子的烷基。因此,基团可,例如,为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、正己烷、异己烷、正辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、苯基、丁基苯基、环己基、甲基环戊烷基、丙烯基、丁烯基。为了获得油溶性,二硫代磷酸中的碳原子的总数(即 R^8 和 R^9)通常会约5或更大。二烷基二硫代磷酸锌可能因此包括二烷基二硫代磷酸锌。

[0032] 为了限制由ZDDP引入润滑油组合物的磷的量不超过0.1 wt. % (1000 ppm),ZDDP应该期望地以不大于约1.1至1.3 wt. % 的量被加入到润滑油组合物中,基于润滑油组合物的总重量。例如,基于磷的抗磨剂可以足够提供约200至1000 ppm重量的磷(基于润滑剂组合物总重量)的量存在于润滑组合物中。作为另一实例,基于磷的抗磨剂可以足够为全配方的润滑剂组合物提供约400至约800 ppm重量的磷的量存在于润滑组合物中。

[0033] 根据本公开内容的实施方案,含金属的磷抗磨化合物可包括由伯醇制备的化合物和由仲醇制备的化合物或由伯醇和仲醇的组合制备的化合物。换言之,含金属的磷抗磨组分包括至少一种化合物,其含有衍生自仲醇的部分。因此,含金属的磷组分可包括以下(i)和(ii)的混合物:(i)衍生自伯醇的含金属的磷抗磨化合物和(ii)衍生自仲醇的含金属的磷抗磨化合物,其中(i)与(ii)的重量比率在0:1至约4:1的范围,例如约0.25:1至

约 3:1,或约 0.5:1 至约 2:1,或 1:1,其基于由 (i) 和 (ii) 提供到润滑剂组合物的 ppm 重量的磷。

[0034] 在另一实施方案中,含金属的磷抗磨组分可衍生自伯醇和仲醇的混合物,以致在该组分中伯醇与仲醇的摩尔比率在约 0.25:1 至约 4:1 的范围。

[0035] 多元醇组分

本文描述的添加剂和方法中的另一重要组分为多元醇,如概括地公开于美国专利公开第 2012/0202723 号的,通过引用将其公开内容并入本文中。所述多元醇衍生自二醇与单醇的摩尔比率在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围的二醇和单醇,其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子。

[0036] 可使用的示例性多元醇包括但不限于衍生自以下的多元醇:具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇与具有 12 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 0.3:1;具有 36 个碳原子的直链或支链的烷基二醇与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 0.3:1;具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 1:1;具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 2:1;(i) 具有 6 个碳原子的直链或支链的烷基二醇和 (ii) 具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇的混合物与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 1:1;(i) 具有 6 个碳原子的直链或支链的烷基二醇和 (ii) 具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇的混合物与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 2:1;(i) 具有 36 个碳原子的直链或支链的烷基二醇和 (ii) 具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇的混合物与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 1:1;和 (i) 具有 36 个碳原子的直链或支链的烷基二醇和 (ii) 具有 10 个碳原子的直链或支链的烷基二醇的混合物与具有 16 个碳原子的直链或支链的烷基单醇反应,其中二醇与单醇的摩尔比率为 2:1。描述于美国专利公开第 2012/0202723 号中的其它多元醇可能适合于与上文描述的含金属的磷抗磨组分一起提供边界摩擦系数的类似协同减小。

[0037] 多元醇以足够与含金属的磷抗磨组分一起提供润滑剂组合物的边界摩擦系数的协同减小的量存在于润滑剂添加剂中。因此,多元醇组分可以约 0.2 至 2.0 重量百分比的量存在于润滑剂组合中,其基于润滑剂组合物的总重量。

[0038] 基油

本文使用于润滑油组合物中的基油可选自在美国石油学会 (API) 基油可互换性准则 (American Petroleum Institute Base Oil Interchangeability Guidelines) 中详细描述 I-V 组中的任何基油。如下是所述五个基油组:

表 1

基油类别	硫 (%)		饱和度 (%)	黏度指数
I 组	> 0.03	和/或	< 90	80 至 120
II 组	≤ 0.03	和	≥ 90	80 至 120
III 组	≤ 0.03	和	≥ 90	≥ 120
IV 组	所有聚 α -烯烃 (PAO)			
V 组	所有其它没有被包括在 I、II、III 或 IV 组中的			

I、II、和 III 组是矿物油加工原料。IV 组基油含有真正合成的分子种类,其通过烯属的不饱和的碳氢化合物的聚合作用生成。许多 V 组中的基油也是真正合成的产物且可包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、烷基化的芳香族化合物、聚磷酸酯、聚乙烯醚和 / 或聚苯醚等等,但也可能是天然存在的油,例如植物油。应注意:虽然 III 组中的基油衍生自矿物油,这些流体经受的严格的加工致使它们的物理性质与某些真正合成品(例如 PAO) 非常相似。因此,由 III 组中的基油衍生的油可在本行业中称为合成流体 (synthetic fluid)。

[0039] 所公开的润滑油组合物中所用的基油可能是矿物油、动物油、植物油、合成油或它们的混合物。合适的油可能衍生自氢化裂解、氢化、加氢精制、未精制、精制和再精制油,和它们的混合物。

[0040] 未精制油是由天然、矿物或合成原料不经过或稍微经过进一步的纯化处理所衍生的那些。精制油与未精制油类似,所不同的是它们在一个或多个纯化步骤中已经被处理过了,其可导致一种或更多种性质的改进。合适的纯化技术的实例为溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤 (percolation) 等等。被精制到可食用的质量的油可能是有用的或可能不是有用的。可食用油也可称作白油。在某些实施方案中,润滑剂组合物不含有可食用油或白油。

[0041] 再精制油也被称为再生或再处理油。与精制油类似地,使用相同或相似的过程获取这些油。通常旨在去除用过的添加剂和油裂解产物的技术另外加工这些油。

[0042] 矿物油可包括通过钻井或从植物和动物获得的油或它们的混合物。例如这类油可包括但不限于,蓖麻油、猪油、橄榄油、花生油、玉米油、大豆油和亚麻子油,以及矿物润滑油,例如液态石油和石蜡基 (paraffinic)、环烷基 (naphthenic) 或混合的石蜡基 - 环烷基类型的经溶剂处理过的或经酸处理过的矿物润滑油。如有需要,这类油可为部分或完全氢化的。由煤或页岩所衍生的油也可能是有用的。

[0043] 有用的合成润滑油可包括烃油例如聚合的、低聚的或共聚的烯烃(例如,聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物);聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、1-癸烯的三聚体或低聚物,例如,聚(1-癸烯),这类材料通常被称为 α -烯烃,和它们的混合物;烷基苯(例如十二烷基苯类、十四烷基苯类、二壬基苯类、二-(2-乙基己基)-苯类);聚苯(例如,联苯、三联苯、烷基化的聚苯);二苯基烷烃、烷基化的二苯基烷烃、烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫和它们的衍生物,类似物和同系物或它们的混合物。聚 α -烯烃典型地是已氢化的材料。

[0044] 其它合成润滑油包括多元醇酯,二酯,含磷的酸的液态酯(例如,磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸磷酸二乙酯),或聚合的四氢呋喃。合成油可通过费-托

(Fischer-Tropsch) 反应生产且典型地可为加氢异构化的费-托烃类或蜡。在一个实施方案中,油可通过费-托气液合成步骤来制备,其它天然气合成油(gas-to-liquid oil)也可这样制备。

[0045] 存在的具有润滑黏度的油的量可为从 100 wt% 减去上述添加剂组分与其它性能添加剂(包括黏度指数改进剂和/或倾点降低剂和/或其它主要(top)加工添加剂)的总和后剩下的余数。例如,可存在于成品流体中的具有润滑黏度的油可为较大量,例如大于约 50 wt%、大于约 60 wt%、大于约 70 wt%、大于约 80 wt%、大于约 85 wt% 或大于约 90 wt%。

[0046] 抗氧剂

本文的润滑油组合物还可任选地含有一种或更多种抗氧剂。抗氧剂化合物是已知的且包括例如,酚盐(phenate)、硫代酚盐(phenate sulfide)、硫化烯烃、硫磷化的萘烯、硫化酯、芳香胺、烷基化的二苯胺(例如,壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、苯基- α -萘基胺、烷基化的苯基- α -萘基胺、受阻非芳香胺、苯酚、受阻苯酚、油溶的钼化合物、大分子抗氧剂或它们的混合物。抗氧剂化合物可单独使用或组合使用。

[0047] 受阻酚抗氧剂可含有仲丁基和/或叔丁基团作为位阻基团。酚基可进一步被烷基和/或连接到第二个芳香基团的桥联基团取代。合适的受阻酚抗氧剂的实例包括 2,6-二叔丁基苯酚,4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚,4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚,4-丙基-2,6-二叔丁基苯酚或 4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚或 4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚。在一个实施方案中,受阻酚抗氧剂可为酯且可包括,例如,IRGANOX™ L-135(其可从 BASF 购得)或衍生自 2,6-二叔丁基苯酚和丙烯酸烷基酯的合成产物,其中烷基基团可含有约 1 至约 18,或约 2 至约 12,或约 2 至约 8,或约 2 至约 6,或约 4 个碳原子。另一商业可购到的受阻酚抗氧剂可为酯且可包括 ETHANOX™ 4716(其从 Albemarle 公司购得)。

[0048] 有用的抗氧剂可包括二芳基胺和高分子量酚。在一个实施方案中,润滑油组合物可能含有二芳基胺和高分子量酚的混合物,以致每种抗氧剂可以足够提供高达约 5 重量%(基于润滑油组合物最终重量)的量存在。在一个实施方案中,抗氧剂可为约 0.3 至约 1.5 重量%的二芳基胺和约 0.4 至约 2.5 重量%的高分子量酚的混合物,基于润滑油组合物的最终重量。

[0049] 可被硫化以形成硫化烯烃的合适烯烃的实例包括丙烯、丁烯、异丁烯、聚异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、十五碳烯、十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十烯,或它们的混合物。在一个实施方案中,十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十烯或它们的混合物和它们的二聚体、三聚体和四聚体是特别有用的烯烃。或者,烯烃可为二烯例如 1,3-丁二烯和不饱和酯例如丙烯酸丁酯的狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder)加成物。

[0050] 另一类硫化烯烃包括硫化脂肪酸和它们的酯。脂肪酸通常从植物油或动物油中获得且典型地含有约 4 至约 22 个碳原子。合适的脂肪酸和它们的酯的实例包括甘油三酸酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或它们的混合物。通常,脂肪酸是由猪油、妥尔油、花生油、大豆油、棉籽油、葵花籽油或它们的混合物中获取的。脂肪酸和/或酯可与烯烃例如 α -烯烃混合。

[0051] 一种或更多种的抗氧剂可以润滑组合物的约 0 wt% 至约 20 wt%,或约 0.1 wt% 至约 10 wt%,或约 1 wt% 至约 5 wt% 的范围存在。

[0052] 辅助抗磨剂

本文的润滑油组合物也可任选地含有一种或更多种的辅助抗磨剂。合适的辅助抗磨剂实例包括但不限于硫代磷酸金属盐；磷酸酯或其盐；磷酸酯；亚磷酸酯；含磷的羧酸酯、醚或酰胺；硫化烯烃；含硫代氨基甲酸酯的化合物（包括硫代氨基甲酸酯、亚烷基耦合的硫代氨基甲酸酯和双（S-烷基二硫代氨基甲酰）二硫化物）；和它们的混合物。含磷的抗磨剂更全面地描述于欧洲专利 612 839 中。

[0053] 合适的抗磨剂的进一步实例包括钛化合物、酒石酸盐、酒石酰亚胺、磷化合物的油溶性胺盐、硫化烯烃、亚磷酸酯（例如亚磷酸二丁酯）、磷酸酯、含硫代氨基甲酸酯的化合物（例如硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯酰胺、硫代氨基甲酸醚、亚烷基耦合的硫代氨基甲酸酯和双（S-烷基二硫代氨基甲酰）二硫化物）。酒石酸盐或酒石酰亚胺可含有烷基酯基团，其中烷基基团上的碳原子的总数可为至少 8 个。在一个实施方案中，抗磨剂可包括柠檬酸盐。

[0054] 辅助抗磨剂可以润滑剂组合物的约 0 wt% 至约 10 wt%，或约 0.01 wt% 至约 5 wt%，或约 0.05 wt% 至约 2 wt%，或约 0.1 wt% 至约 1 wt% 的范围存在。

[0055] 含硼的化合物

本文的润滑油组合物可任选地含有一种或更多种含硼化合物。

[0056] 含硼化合物的实例包括硼酸酯，硼酸化的脂肪胺，硼酸化的环氧化物，硼酸化的去垢剂，和硼酸化的分散剂，例如硼酸化的琥珀酰亚胺分散剂，如美国专利第 5,883,057 号所公开的。

[0057] 如果存在的话，含硼化合物可以足够提供高达润滑组合物的约 8 wt%，约 0.01 wt% 至约 7 wt%，约 0.05 wt% 至约 5 wt%，或约 0.1 wt% 至约 3 wt% 的量使用。

[0058] 去垢剂

润滑剂组合物可任选进一步包含一种或更多种的中性、低碱性或过碱性去垢剂，和它们的混合物。合适的去垢剂底物 (detergent substrate) 包括酚盐，含硫酚盐，磺酸盐，calixarate (杯芳烃盐)，salixarate (水杨酸盐)，水杨酸盐，羧酸，磷酸 (phosphorus acid)，单-和/或二-硫代磷酸，烷基酚，硫耦合的烷基酚化合物，或亚甲基桥联的酚。合适的去垢剂和制备它们的方法被更详细地描述于许多专利公开中，包括美国 7,732,390 和其中引用的文献。去垢剂底物可用碱金属或碱土金属（例如但不限于，钙、镁、钾、钠、锂、钡）或它们的混合物盐化。在某些实施方案中，去垢剂不含钡。合适的去垢剂可包括石油磺酸和长链单-或二-烷基芳基磺酸的碱金属或碱土金属盐，其中芳基为苯甲基、甲苯基和二甲苯基。合适的去垢剂实例包括但不限于，酚钙、含硫的酚钙、磺酸钙、calcium calixarates (杯芳烃钙盐)、calcium salixarate (水杨酸钙盐)、水杨酸钙、羧酸钙、磷酸钙 (calcium phosphorus acid)、单-和/或二-硫代磷酸钙、烷基酚钙、硫耦合的烷基酚钙化合物、亚甲基桥联的酚钙、酚镁、含硫的酚镁、磺酸镁、magnesium calixarate (杯芳烃镁盐)、magnesium salixarate (水杨酸镁盐)、水杨酸镁、羧酸镁、磷酸镁、单-和/或二-硫代磷酸镁、烷基酚镁、硫耦合的烷基酚镁化合物、亚甲基桥联的酚镁、酚钠、含硫的酚钠、磺酸钠、sodium calixarate (杯芳烃钠盐)、sodium salixarate (水杨酸钠盐)、水杨酸钠、羧酸钠、磷酸钠、单-和/或二-硫代磷酸钠、烷基酚钠、硫耦合的烷基酚钠化合物或亚甲基桥联的酚钠。

[0059] 过碱性去垢剂添加剂在该领域是熟知的且可为碱金属或碱土金属过碱性去

垢剂添加剂。这类去垢剂添加剂可通过使金属氧化物或金属氢氧化物与底物和二氧化碳气体的反应来制备。底物典型地为酸,例如,一种酸例如脂肪烃取代磺酸(aliphatic substituted acid)、脂肪烃取代羧酸,或脂肪烃取代酚。

[0060] 术语“过碱性”是指金属盐,例如磺酸、羧酸和酚的金属盐,其中存在的金属的量超过化学计量。这类盐可具有超过 100% 的转化水平(即,它们可包含超过将酸转化为它的“标准”、“中性”盐所需金属的理论量的 100% 的金属)。表述“金属比率”通常被简称为 MR,被用来指明在过碱性盐中的金属的总化学当量与在中性盐中的金属的化学当量(其根据已知的化学反应活性和化学计量)的比率。在标准或中性盐中,金属比率为 1 而在过碱性盐中,MR 是大于 1 的。它们通常被称为过碱性,高碱性,或超碱性盐且可能是有机含硫酸,羧酸,或酚的盐。

[0061] 合适的过碱性去垢剂实例包括但不限于,过碱性酚钙、过碱性含硫的酚钙、过碱性磺酸钙、过碱性杯芳烃钙盐(calcium calixarate)、过碱性水杨酸钙盐(calcium salixarate)、过碱性水杨酸钙、过碱性羧酸钙、过碱性磷酸钙、过碱性单-和/或二-硫代磷酸钙、过碱性烷基酚钙、过碱性硫耦合的烷基酚钙化合物、过碱性亚甲基桥联的酚钙、过碱性酚镁、过碱性含硫的酚镁、过碱性磺酸镁、过碱性杯芳烃镁盐(magnesium calixarate)、过碱性水杨酸镁盐(magnesium salixarate)、过碱性水杨酸镁、过碱性羧酸镁、过碱性磷酸镁、过碱性单-和/或二-硫代磷酸镁、过碱性烷基酚镁、过碱性硫耦合的烷基酚镁化合物、过碱性亚甲基桥联的酚镁。

[0062] 本文中 salixarate(水杨酸盐)是指如 US6200936 第 4 栏所示的包含衍生自水杨酸的一个或多个单元的环状化合物的金属盐。Calcium calixarate(杯芳烃钙盐)是指如 US5205946 第 3 栏的环状化合物的钙盐。

[0063] 过碱性去垢剂的金属与底物的比率可为 1:1 以上、或 2:1 以上、或 4:1 以上、或 5:1 以上、或 7:1 以上、或 10:1 以上。

[0064] 在某些实施方案中,去垢剂在减少或防止发动机中的铁锈方面是有效的。

[0065] 去垢剂可以约 0 wt% 至约 10 wt%,或约 0.1 wt% 至约 8 wt%,或约 1 wt% 至约 4 wt%,或大于约 4 wt% 至约 8 wt% 存在。

[0066] 分散剂

润滑剂组合物可任选地进一步含有一种或更多种分散剂或它们的混合物。已知分散剂通常为无灰类型的分散剂,因为,在将其混入润滑油组合物之前,它们不含形成灰分的金属且当它们被加入到润滑剂时,一般不会造成任何的灰分。无灰类型的分散剂的特点为:极性基团附着在较高分子量的碳氢链上。典型的无灰分散剂包括 N-取代长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺,其中聚异丁烯取代基的数均分子量在约 350 至约 50,000,或至约 5,000,或至约 3,000 的范围内。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备被公开在例如美国专利号 7,897,696 或美国专利号 4,234,435 中。聚烯烃可由含有约 2 至约 16,或约 2 至约 8,或约 2 至约 6 个碳原子的可聚合单体制备。琥珀酰亚胺分散剂典型地是由聚胺,或典型地聚乙烯胺所形成的酰亚胺。

[0067] 在本公开内容的一个实施方案中进一步包括至少一种聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂,其是由数均分子量在约 350 至约 50,000,或至约 5000,或至约 3000 的范围内的聚异丁烯衍生的。聚异丁烯琥珀酰亚胺可单独使用或与其它分散剂一起使用。

[0068] 在某些实施方案中,聚异丁烯,当其被包括在内时,可具有大于 50 mol%、大于 60 mol%、大于 70 mol%、大于 80 mol%、或大于 90 mol% 的末端双键的含量。这类 PIB 也被称为高反应活性的 PIB (“HR-PIB”)。具有约 800 至约 5000 范围的数均分子量的 HR-PIB 是适合用在本公开内容的实施方案中的。常规的 PIB 典型地具有小于 50 mol%、小于 40 mol%、小于 30 mol%、小于 20 mol%、或小于 10 mol% 的末端双键的含量。

[0069] 具有约 900 至约 3000 范围的数均分子量的 HR-PIB 可能是合适的。这类 HR-PIB 是商业可购得的,或可通过在非氯化的催化剂例如三氟化硼的存在下异丁烯的聚合反应来合成,如 Boerzel 等人的美国专利号 4,152,499 和 Gateau 等人的美国专利号 5,739,355 中所述。当 HR-PIB 被使用于以上提及的热烯(thermal ene)反应时,可能由于提高的反应活性导致反应中的更高转化率,以及更低的沉淀形成量。合适的方法描述于美国专利号 7,897,696 中。

[0070] 在本公开内容的一个实施方案中进一步包括衍生自聚异丁烯琥珀酸酐(“PIBSA”)的至少一种分散剂。PIBSA 可具有平均每份聚合物约 1.0 和约 2.0 之间的琥珀酸部分。

[0071] 使用色谱技术可测定烯基或烷基琥珀酸酐中的活性物(activities)的%。该方法被描述在美国专利号 5,334,321 的第 5 栏和第 6 栏中。

[0072] 聚烯烃的百分比转化是使用在美国专利号 5,334,321 的第 5 栏和第 6 栏中的公式由活化物的%计算得出。

[0073] 除非另外说明,所有的百分数是用重量百分表示的且所有的分子量是数均分子量。

[0074] 在一个实施方案中,分散剂可能衍生自聚 α -烯烃(PAO)琥珀酸酐。

[0075] 在一实施方案中,分散剂可衍生自烯烃马来酸酐共聚物。作为例子,该分散剂可被描述为聚 PIBSA。

[0076] 在一个实施方案中,分散剂可衍生自被接枝到乙烯-丙烯共聚物上的酸酐。

[0077] 一类合适的分散剂可为曼尼希碱。曼尼希碱是由较高分子量的烷基取代的酚、聚亚烷基多元胺和醛例如甲醛的缩合反应形成的物质。曼尼希碱被更详细地描述在美国专利号 3,634,515 中。

[0078] 一类合适的分散剂可为高分子量的酯或半酯酰胺。

[0079] 合适的分散剂也可通过常规方法经由和多种试剂中的任何一种反应来后处理。在这些试剂当中的是硼、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、马来酸酐、腈、环氧化物、碳酸盐(carbonate)、环状碳酸盐、位阻的酚酯和磷化合物。通过引用将 US7,645,726 ;US 7,214,649 ;和 US 8,048,831 并入本文中。

[0080] 除了碳酸盐和硼酸后处理以外,该两种化合物可被后处理,或进一步后处理,并且多种的后处理被设计来提高或给予不同的特性。这类后处理包括被总结在美国专利号 5,241,003 的第 27-29 栏中的那些,通过引用将其并入本文中。这类处理包括用如下进行处理:无机亚磷酸或酸酐(例如,美国专利号 3,403,102 和 4,648,980);有机磷化合物(例如,美国专利号 3,502,677);五硫化二磷(phosphorous pentasulfide);如上文已描述的硼化合物(例如,美国专利号 3,178,663 和 4,652,387);羧酸,聚羧酸,酸酐和/或酰基卤(例如,美国专利号 3,708,522 和 4,948,386);环氧化物,聚环氧化物或硫代环氧化物(例如,美国专利号 3,859,318 和 5,026,495);醛或酮(例如,美国专利号 3,458,530);二

硫化碳(例如,美国专利号 3, 256, 185);环氧丙醇(例如,美国专利号 4, 617, 137);脲,硫脲(thiourea)或胍(例如,美国专利号 3, 312, 619;3, 865, 813;和英国专利 GB 1, 065, 595);有机磺酸(例如,美国专利号 3, 189, 544和英国专利 GB 2, 140, 811);烯炔氰化物(alkenyl cyanide)(例如,美国专利号 3, 278, 550和 3, 366, 569);双烯酮(例如,美国专利号 3, 546, 243);二异氰酸盐(酯)(例如,美国专利号 3, 573, 205);烷基磺内酯(例如,美国专利号 3, 749, 695);1, 3-二羰基化合物(例如,美国专利号 4, 579, 675);烷氧基化醇或酚的硫酸盐(例如,美国专利号 3, 954, 639);环内酯(例如,美国专利号 4, 617, 138;4, 645, 515;4, 668, 246;4, 963, 275;和 4, 971, 711);环状碳酸酯或硫代碳酸酯,直链的单碳酸酯或聚碳酸酯,或氯甲酸酯(例如,美国专利号 4, 612, 132;4, 647, 390;4, 648, 886;4, 670, 170);含氮羧酸(例如,美国专利号 4, 971, 598和英国专利 GB 2, 140, 811);羟基被保护的一氯二羰基氧化合物(例如,美国专利号 4, 614, 522);内酰胺,硫代内酰胺,硫代内酯或二硫代内酯(例如,美国专利号 4, 614, 603和 4, 666, 460);环状碳酸酯或硫代碳酸酯,直链的单碳酸酯或聚碳酸酯,或氯甲酸酯(例如,美国专利号 4, 612, 132;4, 647, 390;4, 646, 860;和 4, 670, 170);环状氨基甲酸酯,环状硫代氨基甲酸酯或环状二硫氨基甲酸酯(例如,美国专利号 4, 663, 062和 4, 666, 459);羟基脂肪酸(例如,美国专利号 4, 482, 464;4, 521, 318;4, 713, 189);氧化剂(例如,美国专利号 4, 379, 064);五硫化二磷和聚亚烷基多元胺的组合(例如,美国专利号 3, 185, 647);羧酸或醛或酮和硫或氯化硫的组合(例如,美国专利号 3, 390, 086;3, 470, 098);肼和二硫化碳的组合(例如美国专利号 3, 519, 564);醛和酚的组合(例如,美国专利号 3, 649, 229;5, 030, 249;5, 039, 307);醛和二硫磷酸的 O-双酯的组合(例如,美国专利号 3, 865, 740);羟基脂肪酸和硼酸的组合(例如,美国专利号 4, 554, 086);羟基脂肪酸,然后甲醛和酚的组合(例如,美国专利号 4, 636, 322);羟基脂肪酸和然后脂肪族二元酸的组合(例如,美国专利号 4, 663, 064);甲醛和酚和然后乙醇酸的组合(例如,美国专利号 4, 699, 724);羟基脂肪酸或草酸和然后二异氰酸酯(盐)的组合(例如美国专利号 4, 713, 191);磷的无机酸或酸酐或其部分或全硫化类似物和硼化合物的组合(例如,美国专利号 4, 857, 214);有机二元酸然后不饱和的脂肪酸和然后亚硝基芳香族胺,任选地还有硼化合物和然后葡糖酸化剂的组合(例如,美国专利号 4, 973, 412);醛和三唑的组合(例如,美国专利号 4, 963, 278);醛和三唑然后一硼化合物的组合(例如,美国专利号 4, 981, 492);环内酯和硼化合物的组合(例如,美国专利号 4, 963, 275和 4, 971, 711)。

[0081] 合适的分散剂的 TBN 可为约 10 至约 65(以无油为基准),其与如果在含有约 50%的稀释油的分散剂样品上测得的约 5 至约 30 的 TBN 相当。

[0082] 分散剂,如果存在的话,可以足够提供基于润滑油组合物的最终重量的高达约 20 wt% 的量使用。可使用的分散剂的另一量可为约 0.1 wt% 至约 15 wt%、或约 0.1 wt% 至约 10 wt%、或约 3 wt% 至约 10 wt%、或约 1 wt% 至约 6 wt%、或约 7 wt% 至约 12 wt%,其基于润滑油组合物的最终重量。在一个实施方案中,润滑油组合物采用了混合的分散剂体系。

[0083] 极压剂

本文的润滑油组合物也可任选地含有一种或更多种的极压剂。可溶于油中的极压(EP)剂包括含硫和含氯硫的 EP 剂、氯化烃类 EP 剂和磷 EP 剂。这类 EP 剂的实例包括氯化的蜡;

有机硫化物和多硫化物例如二苄基二硫化物、双(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、油酸的硫化甲基酯、硫化烷基酚、硫化二戊烯、硫化萘烯和硫化狄尔斯-阿尔德加成物;磷硫化的烃类例如硫化磷与松脂或油酸甲酯的反应产物;磷酸酯例如亚磷酸二烃酯和三烃酯,例如,亚磷酸二丁酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸戊基苯酯;亚磷酸二戊基苯酯、亚磷酸十三烷基酯、亚磷酸双十八烷基酯和多亚丙基取代的亚磷酸苯酯(polypropylene substituted phenyl phosphite);硫代氨基甲酸金属盐例如二硫代氨基甲酸二辛酯锌盐和二酸庚基苯酚钡;磷酸烷基酯和二烷酯的胺盐,包括,例如,二硫代磷酸二烷基酯和环氧丙烷的反应产物的胺盐;和它们的混合物。

[0084] 摩擦改良剂

本文的润滑油组合物也可任选地含有一种或更多种的摩擦改良剂。合适的摩擦改良剂可包括含金属的和不含金属的摩擦改良剂且可包括但不限于,咪唑啉、酰胺、胺、琥珀酰亚胺、烷氧化的胺、烷氧化的醚胺、氧化胺、酰胺基胺、腈、甜菜碱、季胺、亚胺、胺盐、氨基胍、烷醇酰胺、磷酸盐(酯)、含金属的化合物、甘油酯、硫化的脂肪族化合物和烯烃、葵花油、其它天然存在的植物或动物油、二羧酸酯、多元醇和一种或更多种的脂肪族或芳香族羧酸的酯或部分酯等等。

[0085] 合适的摩擦改良剂可含有烃基基团,其选自直链、支链或芳香族烃基基团或它们的混合物,且可为饱和的或不饱和的。烃基基团可由碳和氢或杂原子例如硫或氧组成。烃基基团可在约 12 至约 25 个碳原子之间。在某些实施方案中,摩擦改良剂可为长链脂肪酸酯。在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可为单酯,或双酯,或甘油(三)酯。摩擦改良剂可为长链脂肪酰胺、长链脂肪酯、长链脂肪环氧化物衍生物或长链的咪唑啉。

[0086] 其它的合适摩擦改良剂可能包括有机的,无灰的(不含金属),不含氮的有机摩擦改良剂。这类的摩擦改良剂可包括通过使羧酸和酸酐与烷醇反应形成的酯且通常包括极性的末端基团(例如羧基或羟基),其被共价地结合到亲油的烃链上。有机的无灰的不含氮的摩擦改良剂的一个实例通常被称为甘油单油酸酯(GMO),其可含有油酸的单-、双-、和三酯。其它合适的摩擦改良剂被描述在美国专利号 6,723,685 中,通过引用将其并入本文中。

[0087] 胺类(Aminic)摩擦改良剂可包括胺或多元胺(或聚胺,polyamine)。这类化合物可具有烃基基团,其为直链的,饱和的或不饱和的,或它们的混合物且可含有约 12 至约 25 个碳原子。合适的摩擦改良剂的进一步实例包括烷氧化的胺和烷氧化的醚胺。这类化合物可具有烃基基团,其为直链的,或饱和的或不饱和的,或它们的混合物。它们可能含有从约 12 至约 25 个的碳原子。实例包括乙氧基化的胺和乙氧基化的醚胺。

[0088] 可使用胺和酰胺本身或以与硼化合物例如氧化硼、卤化硼、偏硼酸酯(盐)、硼酸或单-、二-或三-烷基硼酸酯的加成物或反应产物的形式使用它们。其它合适的摩擦改良剂被描述在美国专利号 6,300,291 中,通过引用将其并入本文中。

[0089] 摩擦改良剂可任选地在例如约 0 wt% 至约 10 wt%,或约 0.01 wt% 至约 8 wt%,或约 0.1 wt% 至约 4 wt% 的范围内存在。

[0090] 含钼的组分

本文的润滑油组合物也可任选地含有一种或更多种的含钼化合物。油溶的钼化合物可具有抗磨剂、抗氧剂、摩擦改良剂、或它们的混合物的功能性特性。油溶的钼化合物可包括二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代亚磷酸钼、钼化合物的胺盐、黄原酸钼、硫

代黄原酸钼、硫化钼、羧酸钼、醇钼、三核有机钼化合物,和 / 或它们的混合物。硫化钼包括二硫化钼。二硫化钼可为稳定的分散体形式。在一个实施方案中,油溶的钼化合物可选自二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐、和它们的混合物。在一个实施方案中,该油溶钼化合物可为二硫代氨基甲酸钼。

[0091] 可使用的钼化合物的合适实例包括以商品名例如 Molyvan 822™、Molyvan™ A、Molyvan 2000™和 Molyvan 855™售自 R. T. Vanderbilt Co., Ltd 和以 Sakura-Lube™ S-165、S-200、S-300、S-310G、S-525、S-600、S-700 和 S-710 从 Adeka Corporation 获得的商业物质,和它们的混合物。合适的钼组分被描述在 US 5,650,381;US RE 37,363 E1;US RE 38,929 E1 和 US RE 40,595 E1 中,通过引用将其并入本文中。

[0092] 此外,钼化合物可为酸性的钼化合物。被包括在内的是钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其它碱金属的钼酸盐和其它的钼盐,例如,钼酸氢钠、 MoOC_{14} 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{C}_{16}$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。或者,可通过如在例如美国专利号 4,263,152;4,285,822;4,283,295;4,272,387;4,265,773;4,261,843;4,259,195 和 4,259,194;和 WO 94/06897 中所述的碱性的氮化合物的钼 / 硫络合物提供组合物钼。

[0093] 另一类合适的有机钼化合物是三核的钼化合物,例如化学式为 $\text{Mo}_3\text{SkL}_n\text{Q}_z$ 的那些和它们的混合物,其中 S 代表硫,L 代表独立地选择的配体,其具有有机基团,所述有机基团带有足够数目的碳原子以使得该化合物可溶解或可分散在油中,n 为 1 至 4,k 由 4 变化到 7,Q 选自中性的给电子化合物例如水、胺、醇、磷化氢和醚的群组,和 z 在 0 至 5 之间并且包括非化学计量的值。至少 21 个全部碳原子可存在于所有的配体有机基团中,例如至少 25、至少 30、或至少 35 个碳原子。另外的合适的钼化合物被描述在美国专利号 6,723,685 中,通过引用将其并入本文中。

[0094] 油溶的钼化合物可以足够提供约 0.5 ppm 至约 2000 ppm、约 1 ppm 至约 700 ppm、约 1 ppm 至约 550 ppm、约 5 ppm 至约 300 ppm、或约 20 ppm 至约 250 ppm 的钼的量存在。

[0095] 含钛化合物

另一类添加剂包括油溶的钛化合物。油溶的钛化合物可能起着抗磨剂、摩擦改良剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂,或这些功能中的超过一个的作用。在一个实施方案中,油溶的钛化合物可能是醇钛(IV)。醇钛可由一元醇、多元醇、或它们的混合物形成。一元醇盐可具有 2 至 16,或 3 至 10 个碳原子。在一个实施方案中,醇钛可为异丙醇钛(IV)。在一个实施方案中,醇钛可为 2-乙基己醇钛(IV)。在一个实施方案中,钛化合物可为 1,2-二醇或多元醇的醇盐。在一个实施方案中,1,2-二醇包括甘油的脂肪酸单酯,例如油酸。在一个实施方案中,油溶的钛化合物可为羧酸钛。在一个实施方案中,羧酸钛(IV)可为异丙醇钛与新癸酸的反应产物。

[0096] 在一个实施方案中,油溶的钛化合物可以提供 0 至约 1500 ppm 重量的钛或约 10 ppm 至 500 ppm 重量的钛或约 25 ppm 至约 150 ppm 的量存在于润滑组合物中。

[0097] 黏度指数改进剂

本文的润滑油组合物也可任选地含有一种或多种的黏度指数改进剂。合适的黏度指数改进剂可包括聚烯烃、烯烃共聚物、乙烯 / 丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化的苯乙烯 - 异戊二烯聚合物、苯乙烯 / 马来酸酯共聚物、氢化的苯乙烯 / 丁二烯共聚物、氢化的异戊二烯聚合物、 α -烯烃马来酸酐共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、氢化的烯基芳基共

轭的二烯共聚物,或它们的混合物。黏度指数改进剂可包括星形聚合物且合适的实例被描述在美国公开号 20120101017A1 中。

[0098] 除了黏度指数改进剂以外或者作为黏度指数改进剂的替代,本文的润滑油组合物也可任选地含有一种或更多种的分散剂黏度指数改进剂。合适的黏度指数改进剂可包括官能团化的聚烯烃,例如,乙烯-丙烯共聚物,其已被酰化剂(例如马来酸酐)和胺的反应产物官能团化;被胺官能团化的聚甲基丙烯酸酯,或已与胺反应的酯化的马来酸酐-苯乙烯共聚物。

[0099] 黏度指数改进剂和/或分散剂黏度指数改进剂的总量可为润滑组合物的约 0 wt% 至约 20 wt%、约 0.1 wt% 至约 15 wt%、约 0.1 wt% 至约 12 wt%、或约 0.5 wt% 至约 10 wt%。

[0100] 其它任选的添加剂

可选择其它的添加剂以表现润滑流体所需的一种或更多种功能。另外,所提及的添加剂的一种或更多种可为多功能的且提供除了本文所述功能以外的或不同于本文所述功能的功能。

[0101] 根据本公开内容的润滑组合物可任选地包含其它的性能添加剂。其它的性能添加剂可能是除了本公开内容具体说明的添加剂以外的和/或可包括一种或更多种的金属减活化剂、黏度指数改进剂、去垢剂、无灰的 TBN 辅助剂、摩擦改良剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、分散剂、分散剂黏度指数改进剂、极压剂、抗氧剂、抑泡剂、破乳剂、乳化剂、倾点降低剂、密封膨胀剂和它们的混合物。典型地,全配方的润滑油会含有一种或更多种的这些性能添加剂。

[0102] 合适的金属减活化剂可包括苯并三唑的衍生物(典型地甲基三唑),二巯基噻二唑衍生物,1,2,4-三唑,苯并咪唑,2-烷基二硫代苯并咪唑,或 2-烷基二硫代苯并噻唑;抑泡剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选地乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂包括磷酸三烷基酯,聚乙二醇,聚环氧乙烷,聚环氧丙烷和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物;倾点降低剂包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0103] 合适的抑泡剂包括基于硅的化合物,例如硅氧烷。

[0104] 合适的倾点降低剂可包括聚甲基丙烯酸甲酯或它们的混合物。倾点降低剂可以足够提供约 0 wt% 至约 1 wt%、约 0.01 wt% 至约 0.5 wt%、或约 0.02 wt% 至约 0.04 wt%(基于润滑油组合物的最终重量)的量存在。

[0105] 合适的防锈剂可为具有抑制铁金属表面腐蚀的特性的单一化合物或化合物的混合物。可用于本文的防锈剂的非限制性实例包括油溶的高分子量的有机酸,例如 2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山嵛酸和蜡酸,以及油溶的聚羧酸包括二聚酸和三聚酸,例如由妥尔油脂肪酸、油酸和亚油酸生成的那些。其它合适的腐蚀抑制剂包括长链 α 、 Ω -二羧酸,其分子量的范围在约 600 至约 3000 和烯基琥珀酸,其中烯基含有约 10 或更多碳原子例如,四丙烯基琥珀酸、十四(碳)烯基琥珀酸和十六(碳)烯基琥珀酸。另一类有用的酸性的腐蚀抑制剂是烯基琥珀酸(烯基基团中有约 8 至约 24 个碳原子)与醇例如聚二醇(polyglycols)的半酯。这类烯基琥珀酸的相应半酰胺也是有用的。一种有用的防锈剂是高分子量的有机酸。在某些实施方案中,发动机油是不含防锈剂的。

[0106] 防锈剂,如果存在的话,可以足够提供约 0 wt% 至约 5 wt%、约 0.01 wt% 至约 3 wt%、约 0.1 wt% 至约 2 wt%(基于润滑油组合物的最终重量)的量使用。

[0107] 概括地来说,适合用于曲柄轴箱和齿轮上的应用的润滑剂组合物可包括以下表格中所列的范围内的添加剂组分的组合。

[0108] 表 2

组分	Wt. % (合适的实施方案)	Wt. % (合适的实施方案)
分散剂	0.1-10.0	1.0-5.0
抗氧剂	0.1-5.0	0.01-3.0
去垢剂	0.1-15.0	0.2-8.0
无灰的 TBN 辅助剂	0.0-1.0	0.01-0.5
腐蚀抑制剂	0.0-5.0	0.0-2.0
二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1-6.0	0.1-4.0
无灰的磷化合物	0.0-6.0	0.0-4.0
抗泡剂	0.0-5.0	0.001-0.15
抗磨剂	0.0-1.0	0.0-0.8
倾点降低剂	0.0-5.0	0.01-1.5
粘度指数改进剂	0.0-20.0	0.25-10.0
摩擦改良剂	0.01-5.0	0.05-2.0
多元醇	0.01-5.0	0.1-3.0
基油	余量	余量
总量	100	100

上文中每种组分的百分数表示每种组分的重量百分数,其基于润滑油组合物的最终重量。润滑油组合物的剩余部分由一种或更多种的基油组成。

[0109] 配制本文描述的组合物中所使用的添加剂可被单独地或以各种亚组合的形式混入基油中。但是,使用添加剂浓缩物将所有组分同时混合可能是合适的(即,添加剂加上稀释液,例如烃类溶剂)。

[0110] 本公开内容还包括以下实施方案:

实施方案 1. 用于减小润滑剂组合物的边界摩擦系数的润滑剂添加剂,其包含以下 a) 和 b) 的协同混合物:

a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物,其量足够提供润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷,和

b) 衍生自二醇和单醇的多元醇, 二醇与单醇的摩尔比例在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围, 其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子, 其中所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的边界摩擦系数的协同减小的量存在于所述润滑剂添加剂中。

[0111] 实施方案 2. 实施方案 1 的润滑剂添加剂, 其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.2 至约 2.0 wt. % 的组分 (b)。

[0112] 实施方案 3. 实施方案 1 的润滑剂添加剂, 其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.5 至约 1.0 wt. % 的组分 (b)。

[0113] 实施方案 4. 实施方案 1 的润滑剂添加剂, 其中组分 (a) 以足够提供所述润滑剂组合物约 400 至约 800 ppm 重量的磷的量存在于所述润滑剂添加剂中。

[0114] 实施方案 5. 实施方案 1 的润滑剂添加剂, 其中组分 (a) 包含 (i) 衍生自伯醇的含

金属的磷抗磨化合物和 (ii) 衍生自仲醇的含金属的磷抗磨化合物的混合物,其中 (i) 与 (ii) 的重量比例在 0:1 至约 4:1 的范围,其基于由 (i) 和 (ii) 提供给所述润滑剂组合物的 ppm 重量的磷。

[0115] 实施方案 6. 实施方案 1 的润滑剂添加剂,其中组分 (a) 衍生自伯醇和仲醇的混合物。

[0116] 实施方案 7. 包含基油和约 2 wt. % 至约 12 wt. % 的实施方案 1 的润滑剂添加剂的润滑剂组合物。

[0117] 实施方案 8. 用来协同减小润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法,其包括混合具有第一边界摩擦系数的具有润滑黏度的基油与润滑剂添加剂,所述润滑剂添加剂包含:

a) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物,其量足够提供所述润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷;和

b) 衍生自二醇和单醇的多元醇,二醇与单醇的摩尔比例在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围,其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子,其中所述多元醇以足够与组分 (a) 一起提供所述润滑剂组合物的第二边界摩擦系数的量存在于所述润滑剂添加剂中,第二边界摩擦系数小于所述润滑剂组合物的第一边界摩擦系数,

其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.2 至约 2.0 wt. % 的组分 (b)。

[0118] 实施方案 9. 实施方案 8 的方法,其中在不存在组分 (b) 时,第二边界摩擦系数小于所述基油和组分 (a) 的第三边界摩擦系数。

[0119] 实施方案 10. 实施方案 8 的方法,其中在不存在组分 (a) 时,组分 (b) 和所述基油的第四边界摩擦系数大于第一边界摩擦系数、第二边界摩擦系数和第三边界摩擦系数。

[0120] 实施方案 11. 实施方案 8 的方法,其中所述润滑剂组合物包含约 0.5 至约 1.0 wt. % 的组分 (b)。

[0121] 实施方案 12. 实施方案 8 的方法,其中组分 (a) 的量足够提供所述润滑剂组合物约 400 至约 800 ppm 重量的磷。

[0122] 实施方案 13. 用来改善汽车燃料经济性的方法,其包括用润滑剂组合物润滑所述汽车,所述润滑剂组合物包含:

a) 具有润滑黏度的基油;

b) 衍生自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物,其量足够提供所述润滑剂组合物约 200 至约 1000 ppm 重量的磷;和

c) 衍生自二醇和单醇的多元醇,二醇与单醇的摩尔比例在约 0.3:1 至约 2.0:1 的范围,其中所述二醇含有 6 至 36 个碳原子且所述单醇含有 12 至 16 个碳原子,其中所述多元醇以足够与组分 (b) 一起提供所述润滑剂组合物边界摩擦系数的量存在于所述润滑剂添加剂中,该边界摩擦系数协同性地小于仅含组分 (b) 或组分 (c) 之一的润滑剂组合物的边界摩擦系数,

其中含所述添加剂的润滑剂组合物包含约 0.2 至约 2.0 wt. % 的组分 (b)。

[0123] 实施方案 14. 实施方案 13 的方法,其中润滑剂组合物包含约 0.5 至约 1.0 wt. % 的组分 (c)。

[0124] 实施方案 15. 实施方案 13 的方法,其中组分 (b) 的量是足够用来提供所述润滑剂组合物约 400 至约 800 ppm 重量的磷的。

[0125] 实施方案 16. 实施方案 13 的方法, 其中组分 (b) 包含 (i) 衍生自伯醇的含金属的磷抗磨化合物和 (ii) 衍生自仲醇的含金属的磷抗磨化合物的混合物, 其中 (i) 与 (ii) 的重量比例在 0:1 至约 4:1 的范围, 其基于由 (i) 和 (ii) 提供给所述润滑剂组合物的 ppm 重量的磷。

[0126] 实施方案 17. 实施方案 13 的方法, 其中组分 (b) 衍生自伯醇和仲醇的混合物。

[0127] 实施例

本公开内容的方法和组合物的以下实施例是示例性的, 而不是限制性的。在本领域通常遇到的对各种条件和参数进行的其它合适的改性和调整是在本公开内容的精神和范围之内, 且其对于在本领域的技术人员是显而易见的。通过引用将本文引用的所有专利和公开的全部内容完全并入本文中。

[0128] 在以下实施例中, 使用如 SAE paper 982503 中所述的 HFRR 测试条件测定边界摩擦系数。组合物仅包括基油、ZDDP 和 / 或多元醇并且不是全配方的润滑剂组合物。在 130° C 测定 HFRR 摩擦系数。在实施例中使用的多元醇来自 Cary, North Carolina 的 Lord Corporation。

[0129] 以下的含金属的磷抗磨化合物被使用于实施例中:

ZDDP-1 是衍生自具有 8 个碳原子的全部伯醇的二烷基二硫代磷酸锌。

[0130] ZDDP-2 是衍生自 60 mole % 的伯醇和 40 mol% 的仲醇的混合物的二烷基二硫代磷酸锌。

[0131] ZDDP-3 是衍生自具有 3 个碳原子的仲醇和具有 6 个碳原子的仲醇的混合物的二烷基二硫代磷酸锌。

[0132] ZDDP-4 是衍生自具有 6 个碳原子的全部仲醇的二烷基二硫代磷酸锌。

[0133] ZDDP-5 是 ZDDP-1 和 ZDDP-3 以 1:3 的重量比率 (基于润滑剂组合物的磷含量) 的混合物。

[0134] ZDDP-6 是 ZDDP-1 和 ZDDP-3 以 1:1 的重量比率 (基于润滑剂组合物的磷含量) 的混合物。

[0135] ZDDP-7 是 ZDDP-1 和 ZDDP-3 以 3:1 的重量比率 (基于润滑剂组合物的磷含量) 的混合物。

[0136] 以下的多元醇被使用在实施例中:

多元醇-1 是由 10 个碳原子的二醇与 12 个碳原子的单醇反应所衍生的, 其中二醇与单醇的摩尔比率为 0.3:1。

[0137] 多元醇-2 是由 36 个碳原子的二醇与直链的 16 个碳原子的单醇反应所衍生的, 其中二醇与单醇的摩尔比率为 0.3:1。

[0138] 多元醇-3 是由 36 个碳原子的二醇与支链的 16 个碳原子的单醇反应所衍生的, 其中二醇与单醇的摩尔比率为 0.3:1。

[0139] 多元醇-4 是由支链的 10 个碳原子的二醇与支链的 16 个碳原子的单醇反应所衍生的, 其中二醇与单醇的摩尔比率为 0.3:1。

[0140] 多元醇-5 是由 10 个碳原子的二醇与 16 个碳原子的单醇反应所衍生的, 其中二醇与单醇的摩尔比率为 1.0:1。

[0141] 多元醇-6 是由 10 个碳原子的二醇与 16 个碳原子的单醇反应所衍生的, 其中二醇

与单醇的摩尔比率为 2.0:1。

[0142] 多元醇-7 是由 6 个碳原子的二醇和 10 个碳原子的二醇的混合物与 16 个碳原子的单醇反应所衍生的,其中二醇与单醇的摩尔比率为 1.0:1。

[0143] 多元醇-8 是由 6 个碳原子的二醇和 10 个碳原子的二醇的混合物与 16 个碳原子的单醇反应所衍生的,其中二醇与单醇的摩尔比率为 2.0:1。

[0144] 多元醇-9 是由 36 个碳原子的二醇和 10 个碳原子的二醇的混合物与 16 个碳原子的单醇反应所衍生的,其中二醇与单醇的摩尔比率为 1.0:1。

[0145] 多元醇-10 是由 36 个碳原子的二醇和 10 个碳原子的二醇的混合物与 16 个碳原子的单醇反应所衍生的,其中二醇与单醇的摩尔比率为 2.0:1。

[0146] 200 ppm 重量的上述组分和 800 ppm 重量的磷(基于润滑剂组合物的总重量)的各种组合的边界摩擦系数显示于以下表格中。所有摩擦测试所用的基油是 II 组基油。

[0147] 表 3

实施例	ZDDP	总 ppm 重量的磷	多元醇	多元醇 wt %	HFRR 在 130°C 时的摩擦系数	与单独的基油相比的% 减小	% 减小的增大
1	----	----	----	----	0.196	----	
2	ZDDP-1	200	----	----	0.142	27	
3	ZDDP-1	200	多元醇-1	0.5	0.162	17	-10
4	ZDDP-1	800	----	----	0.137	30	
5	ZDDP-1	800	多元醇-1	0.5	0.139	29	-1
6	ZDDP-2	200	----	----	0.139	29	
7	ZDDP-2	200	多元醇-1	0.5	0.131	33	4
8	ZDDP-2	800	----	----	0.151	23	
9	ZDDP-2	800	多元醇-1	0.5	0.129	34	11
10	ZDDP-3	200	----	----	0.160	18	
11	ZDDP-3	200	多元醇-1	0.5	0.128	35	17
12	ZDDP-3	800	----	----	0.181	8	
13	ZDDP-3	800	多元醇-1	0.5	0.124	37	20
14	ZDDP-4	200	----	----	0.170	13	
15	ZDDP-4	200	多元醇-1	0.5	0.132	33	20
16	ZDDP-4	800	----	----	0.184	6	
17	ZDDP-4	800	多元醇-1	0.5	0.123	37	31
18	ZDDP-5	800	----	----	0.142	28	
19	ZDDP-5	800	多元醇-1	0.5	0.124	37	9
20	ZDDP-6	800	----	----	0.140	29	
21	ZDDP-6	800	多元醇-1	0.5	0.126	36	7
22	ZDDP-7	800	----	----	0.137	30	
23	ZDDP-7	800	多元醇-1	0.5	0.128	35	5
24	ZDDP-1	610	----	----	0.140	29	
25	ZDDP-1	610	多元醇-1	0.5	0.140	29	
26	ZDDP-1	610	多元醇-2	0.5	0.142	28	
27	ZDDP-1	610	多元醇-3	0.5	0.148	24	
28	ZDDP-1	610	多元醇-4	0.5	0.148	24	
29	ZDDP-2	835	----	----	0.143	27	
30	ZDDP-2	835	多元醇-1	0.5	0.128	35	
31	ZDDP-2	835	多元醇-2	0.5	0.132	33	
32	ZDDP-2	835	多元醇-3	0.5	0.137	30	
33	ZDDP-2	835	多元醇-4	0.5	0.134	32	

34	ZDDP-3	820	----	----	0.165	16	
35	ZDDP-3	820	多元醇-1	0.5	0.127	35	
36	ZDDP-3	820	多元醇-2	0.5	0.146	26	
37	ZDDP-3	820	多元醇-3	0.5	0.132	33	
38	ZDDP-3	820	多元醇-4	0.5	0.128	35	
39	ZDDP-5	715	----	----	0.142	28	
40	ZDDP-5	715	多元醇-1	0.5	0.132	33	
41	ZDDP-5	715	多元醇-2	0.5	0.128	35	
42	ZDDP-5	715	多元醇-3	0.5	0.133	32	
43	ZDDP-5	715	多元醇-4	0.5	0.129	34	
44	----	----	多元醇-5	0.2	0.247	-26	
45	ZDDP-3	820	多元醇-5	0.2	0.132	33	59
46	----	----	多元醇-5	1.0	0.233	-19	
47	ZDDP-3	820	多元醇-5	1.0	0.118	40	59
48	----	----	多元醇-6	0.2	0.234	-19	
49	ZDDP-3	820	多元醇-6	0.2	0.140	29	48
50	----	----	多元醇-6	1.0	0.241	-23	
51	ZDDP-3	820	多元醇-6	1.0	0.122	38	61
52	----	----	多元醇-7	0.2	0.206	-5	
53	ZDDP-3	820	多元醇-7	0.2	0.132	33	38
54	----	----	多元醇-7	1.0	0.186	5	
55	ZDDP-3	820	多元醇-7	1.0	0.122	38	43
56	----	----	多元醇-8	0.2	0.232	-18	
57	ZDDP-3	820	多元醇-8	0.2	0.140	29	47
58	----	----	多元醇-8	1.0	0.247	-26	
59	ZDDP-3	820	多元醇-8	1.0	0.122	38	64
60	----	----	多元醇-9	0.2	0.208	-6	
61	ZDDP-3	820	多元醇-9	0.2	0.132	33	39
62	----	----	多元醇-9	1.0	0.220	-12	
63	ZDDP-3	820	多元醇-9	1.0	0.125	36	48
64	----	----	多元醇-10	0.2	0.230	-17	
65	ZDDP-3	820	多元醇-10	0.2	0.133	32	49
66	----	----	多元醇-10	1.0	0.214	-9	
67	ZDDP-3	820	多元醇-10	1.0	0.125	36	45

实施例 1 只含有基油,且摩擦系数为 0.196。使用实施例 1 作为基线,实施例 2、4、6、8、10、12、14、16 和 39 (其含有基油和 ZDDP1-5 中的各种,其中磷水平在 200 至 835 ppm 的范围)表现出 HFRR 摩擦系数减小 6 至 30%。

[0148] 也使用实施例 1 作为基线,实施例 44、46、48、50、52、56、58、60、62、64 和 66 (其含有基油和浓度范围为 0.2 至 1.0 wt. % 的多元醇 5-10) 表示出 HFRR 摩擦系数增加 5 至 26%。实施例 54 表现出在多元醇 7 为 1.0 wt. % 时摩擦系数的轻微降低。

[0149] 当使用由全部伯醇制备的 ZDDP-1 时,含有或不含多元醇的实施例 2-5 和 24-28 的摩擦系数的 % 减小在 17 至 30% 的范围。实施例 1-4 显示:与不存在多元醇-1 的同样的 ZDDP-1 相比,当 ZDDP-1 以在润滑剂组合物中的总磷为 200 和 800 ppm 重量与 0.5 wt. % 的多元醇-1 混合时,确实有 HFPP 摩擦系数的 % 减小的降低。相比之下,如通过实施例 6-17 与不存在多元醇组分的同样的 ZDDP 相比较所示,与 ZDDP-2、ZDDP-3 或 ZDDP-4 以 200 和 800 ppm 重量总磷混合的 0.5 wt. % 的多元醇-1, HFPP 的摩擦系数的 % 减小有增加。

[0150] 如通过实施例 30-33 与实施例 29 相比较,实施例 35-38 与实施例 34 相比较,和实

施例 40-43 与实施例 39 相比较所示,存在多元醇 1-4 的所有 ZDDP-2、3 和 5,与不存在多元醇的同样的 ZDDP 相比较,显示出 HFRR 的摩擦系数的 % 减小有显著的增加。

[0151] 含比例为 1:3 至 3:1 的伯和仲 ZDDP (ZDDP-5、6 和 7) 混合物的实施例 19、21 和 23 显示出在存在多元醇时 HFRR 摩擦系数的有益减小,其与通过多元醇存在时 ZDDP-2 所达到的 HFRR 摩擦系数的减小是相似的。

[0152] 另外,与单独的多元醇 5-10 的实施例 44、46、48、50、52、54、56、58、60、62、64、和 66 相比较,当与多元醇 7-10 以多元醇的处理率 (treat rate) 为润滑剂组合物总重量的 0.2 至 1.0 wt. % 混合时,以 820 ppm 的总磷含有 ZDDP-3 的实施例 45、47、49、51、53、55、57、59、61、63、65 和 67,显示出 HFRR 摩擦系数的 % 减小的显著的提高。与仅含 ZDDP 或多元醇组分之一的实施例相比较,上述实施例显示在 HFRR 摩擦系数的 % 减小中有协同增加。

[0153] 考虑本文公开的实施方案的详细说明和实践,本公开内容的其它实施方案对于本领域的技术人员而言会是显而易见的。如在说明书和权利要求书中所使用的,“一”可指一个或超过一个。除非另外指明,在所有情况下,在说明书和权利要求书中使用的表达成分的量、特性例如分子量、百分比、比率、反应条件等等的所有数字应理解为被术语“约”修饰,不论术语“约”是否存在。因此,除非相反指明,在说明书和权利要求书中列出的用数字表示的参数是近似值,其可能依赖试图通过本公开内容获得的期望特性而发生变化。至少,且不是试图将在等同物学说上的应用限制到权利要求书的范围,每个用数字表示的参数应至少根据所报道的有效数字的数和通过应用普通化整技术来解释。尽管说明本公开内容宽范围的数字范围和参数是近似值,在特定实施例中说明的数值是被尽可能精确地报道的。然而,任何数值固有地含有必然由在它们各自的检验测定中出现的标准偏差所导致的某些误差。说明书和实施例旨在被视作仅仅是实例性的,以下权利要求书指明本公开内容的真正范围和精神。

[0154] 在实践中上述的实施方案是容许的相当大的变化的。因此,实施方案并不是旨在被限制在上文所述的特定的范例。相反,上述实施方案是在附录的权利要求的精神和范围之内,包括能够作为法律的事件获得的上述实施方案的等同内容。

[0155] 专利权人并未旨在向公众展示任何公开的实施方案,且直至这样的程度:任何对公开内容的修改或改变可能不会字面上落入权利要求书的范围内,但在等同物学说下视其为权利要求书范围内的一部分。