



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114829556 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202080088297.5

(22) 申请日 2020.12.17

(30) 优先权数据

62/949,676 2019.12.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/065616 2020.12.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/127183 EN 2021.06.24

(71) 申请人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 J·D·伯林顿 J·S·普凯斯

A·萨玛特 G·加伍德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 徐国栋 唐秀玲

(51) Int.Cl.

C10M 107/28 (2006.01)

权利要求书9页 说明书46页

(54) 发明名称

聚合物表面活性剂化合物

(57) 摘要

本公开涉及一种具有润滑粘度的油、聚合物表面活性剂化合物的润滑剂组合物,所述聚合物表面活性剂化合物为数均分子量为约500至约50,000的酰化聚合物,其中所述聚合物包含具有8至30个碳原子的支链烯烃。所述酰化聚合物可以进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合。本公开进一步涉及表现出良好分散性和粘度性能的润滑剂组合物。

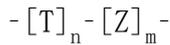
1. 一种润滑油组合物,其包含:

a. 润滑粘度的油,以及

b. 0.1至20重量%的包含酰化聚合物的聚合物表面活性剂化合物,其中所述聚合物包含含有8至30个碳原子的支链烯烃及其组合,并且所述聚合物具有500至50,000Da的数均分子量(Mn)。

2. 根据权利要求1所述的润滑组合物,其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰亚胺、酰胺、酯以及它们的组合。

3. 根据权利要求1所述的润滑组合物,其中所述聚合物由下式表示:



其中,

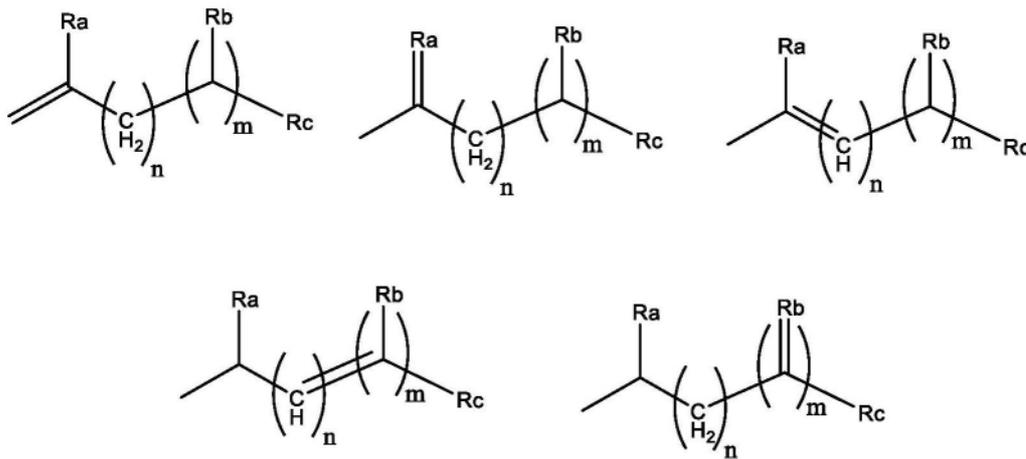
[T]是具有8至30个碳原子的支链烯烃;

[Z]是能够与所述支链烯烃聚合的乙烯基单体;并且

m为0至100并且当m=0时,n为至少1或为至少2。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述支链烯烃包括至少一种含有5至10个碳原子的低级烯烃单体单元的低聚物或聚合物。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述低级烯烃单体由下式中的一者表示:

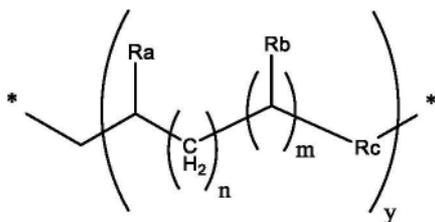


其中,

Ra、Rb和Rc可以为H或C₁至C₅烷基;

n和m可以独立地为0至6的整数,条件是n+m为1至6。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述支链烯烃为由下式表示的含有5至10个碳原子的低级烯烃的低聚物:



其中,

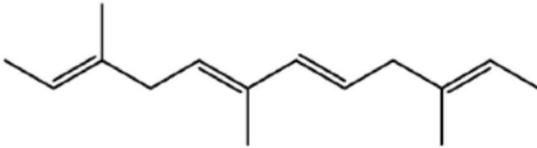
Ra、Rb、Rc各自独立地为H或C₁至C₅烷基,条件是Ra或Rb中的至少一者为C₁-C₅烷基,

n和m各自独立地为0至6的整数,条件是n+m为1至6,并且y是2至6、或2至4、或2至3的整数或是3。

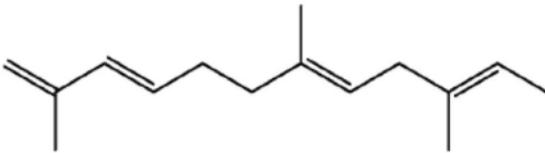
7. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述低级烯烃单体是具有5至10个碳原子的支链多烯。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述低级烯烃单体是异戊二烯。

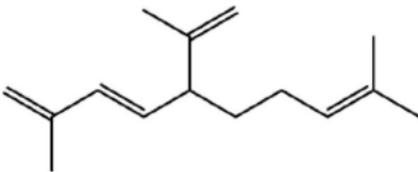
9. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述支链烯烃是由下式表示的异戊二烯的三聚物:



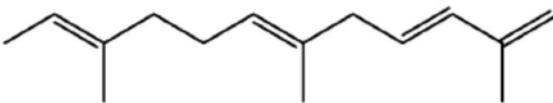
(2E,5E,7E,10E)-3,6,10-三甲基十二碳-2,5,7,10-四烯



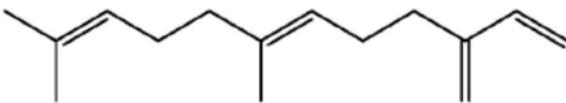
(3E,7E,10E)-2,7,10-三甲基十二碳-1,3,7,10-四烯



(E)-2,9-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)癸-1,3,8-三烯

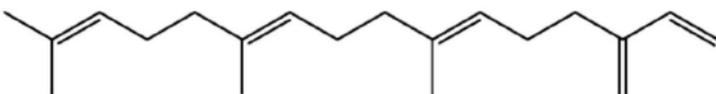


(3E,6E,10E)-2,6,10-三甲基十二碳-1,3,6,10-四烯

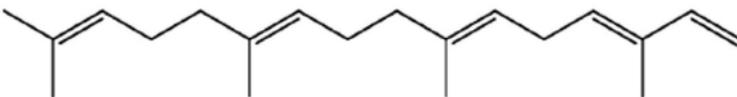


(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基十二碳-1,6,10-三烯。

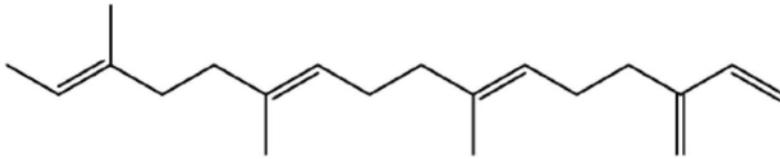
10. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述支链烯烃可以是下式的四聚物:



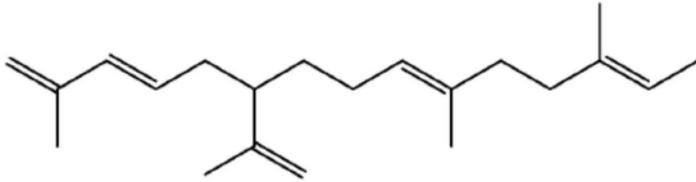
(6E,10E)-7,11,15-三甲基-3-亚甲基十六碳-1,6,10,14-四烯



(3E,10E,14E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-1,3,6,10,14-五烯

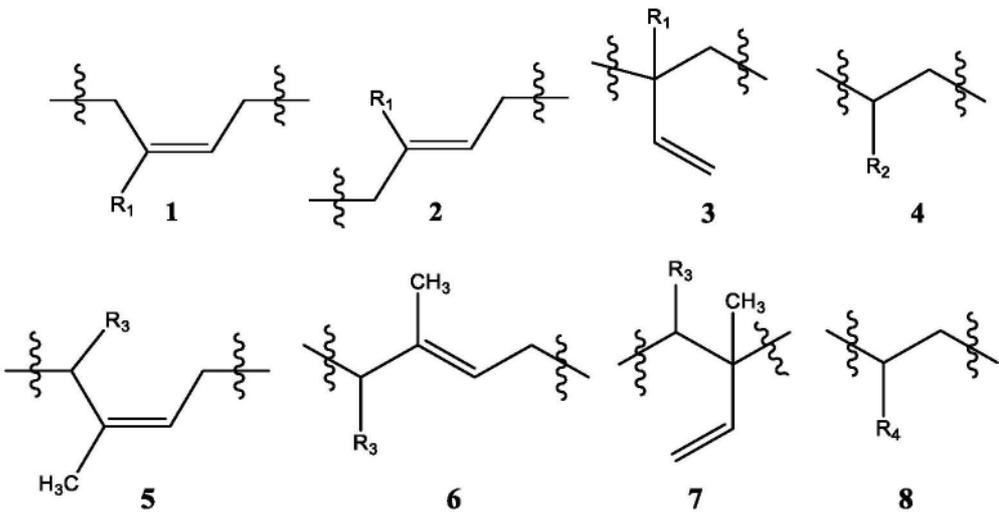


(6E,10E,14E)-7,11,14-三甲基-3-亚甲基十六碳-1,6,10,14-四烯



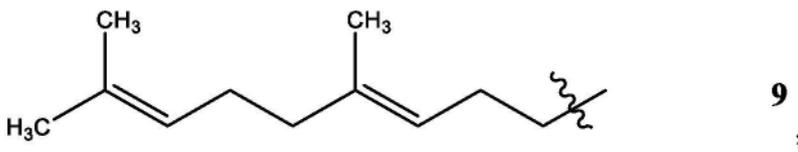
(6E,9E,13E)-2,10,13-三甲基-6-(丙-1-烯-2-基)十五碳-1,3,9,13-四烯。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述支链烯烃由式(1)至(8)中的一者或多者表示:

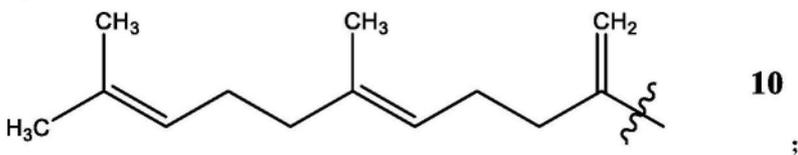


其中

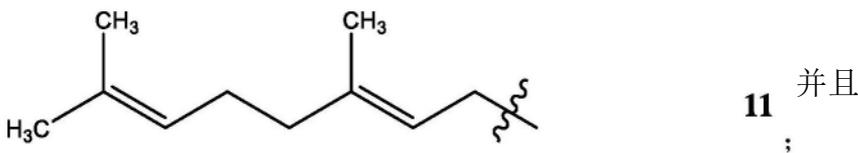
R₁由式(9)表示:



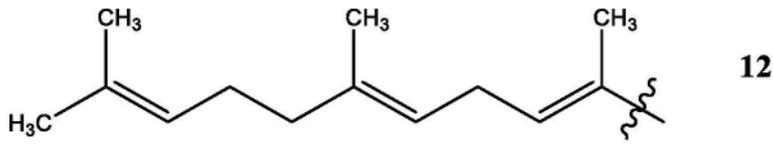
R₂由式(10)表示:



R₃由式(11)表示:



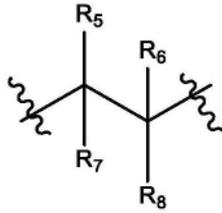
R₄由式(12)表示:



12. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述支链烯烃包含一个不饱和度和。

13. 根据权利要求3所述的润滑组合物,其中m是至少1。

14. 根据权利要求3至13中任一项所述的润滑组合物,其中所述乙烯基单体由式(13)表示:



13

其中,

R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地为H、烷基、环烷基、芳基、环烯基和炔基。

15. 根据权利要求3至13中任一项所述的润滑组合物,其中所述乙烯基单体是乙烯、 α -烯烃和苯乙烯中的一种或多种。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述酰化聚合物具有由羧酸构成的酰基基团。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述酰化聚合物是所述聚合物与烯属不饱和羧酸的反应产物。

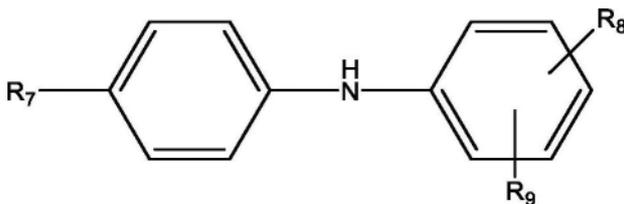
18. 根据权利要求17所述的润滑组合物,其中所述烯属不饱和羧酸是马来酸酐或其反应性等价物。

19. 根据权利要求17或18所述的润滑组合物,其中所述烯属不饱和羧酸以溶液或以熔融形式并且任选地在自由基引发剂存在的情况下接枝到所述聚合物上。

20. 根据权利要求19所述的润滑组合物,其中所述自由基引发剂选自过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物中的一种或多种。

21. 根据权利要求2至20中任一项所述的润滑组合物,其中所述胺选自芳族胺、脂族胺以及它们的组合中的一种或多种。

22. 根据权利要求21所述的润滑组合物,其中所述芳族胺是由下式表示的N-芳基苯二胺:



其中,

R_7 是H、-NH芳基、-NH烷芳基,或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的具有4至24个碳原子的支链或直链烃基自由基;

R_9 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH烷基、-NH芳烷基、-CH₂-芳基-NH₂,其中n和m各自具有1至10的值;并且

R_8 是H、烷基、烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基,具有4至24个碳原子。

23. 根据权利要求22所述的润滑组合物,其中所述N-芳基苯二胺选自

N-苯基-1,4-苯二胺,

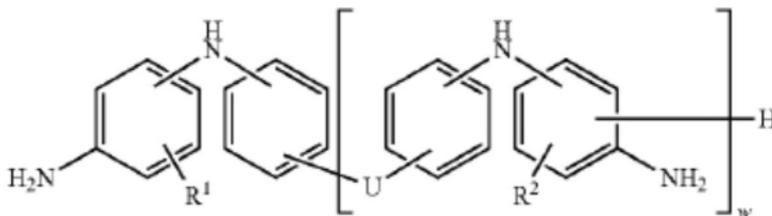
N-苯基-1,3-苯二胺,

N-苯基-1,2-苯二胺,以及

N-萘基-1,4-苯二胺。

24. 根据权利要求21所述的润滑组合物,其中所述芳族胺选自苯胺、N-甲基苯胺、N-丁基苯胺、二-(对甲基苯基)胺、萘胺、4-氨基二苯胺、N,N-二甲基苯二胺、4-(4-硝基-苯偶氮基)苯胺(分散橙3)、磺胺甲嘧啶、4-苯氧基苯胺、3-硝基苯胺、4-氨基乙酰苯胺、4-氨基-2-羟基-苯甲酸苯酯(氨基水杨酸苯酯)、N-(4-氨基-5-甲氧基-2-甲基-苯基)-苯甲酰胺(坚牢紫B)、N-(4-氨基-2,5-二甲氧基-苯基)-苯甲酰胺(坚牢蓝RR)、N-(4-氨基-2,5-二乙氧基-苯基)-苯甲酰胺(坚牢蓝BB)、N-(4-氨基-苯基)-苯甲酰胺和4-苯偶氮苯胺。

25. 根据权利要求21所述的润滑组合物,其中所述芳族胺是具有至少3个或至少4个芳族基团的胺并且由下式表示:



其中,

R_1 是H或C₁至C₅烷基基团;

R_2 是H或C₁至C₅烷基基团;

U是脂族、脂环族或芳族基团,条件是当U是脂族时,所述脂族基团是含有1至5个或1至2个碳原子的直链或支链亚烷基基团;并且

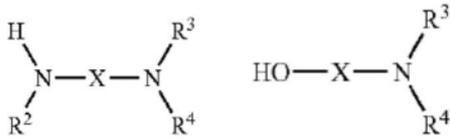
w是1至10、或1至4、或1至2。

26. 根据权利要求21所述的润滑组合物,其中所述脂族胺是单胺、二胺或多胺,其中所述二胺和多胺具有单个伯氨基基团。

27. 根据权利要求26所述的润滑组合物,其中所述二胺或多胺具有单个伯氨基基团。

28. 根据权利要求26或27所述的润滑组合物,其中所述二胺或多胺选自二甲基氨基丙胺、二乙基氨基丙胺、二丁基胺-丙胺、二甲基氨基乙胺、二乙基氨基乙胺、二丁基氨基乙胺、1-(2-氨基乙基)哌啶、1-(2-氨基乙基)吡咯烷酮、N,N-二甲基乙胺;3-(二甲基氨基)-1-丙胺;N,N-二甲基二亚丙基三胺;氨基乙基吗啉;氨基乙基亚乙基脲;和氨丙基吗啉。

29. 根据权利要求2至21中任一项所述的润滑组合物,其中所述胺或醇由下式表示:



其中,

X是含有约1至约4个碳原子的亚烷基基团;

R₂、R₃和R₄各自独立地为烃基基团。

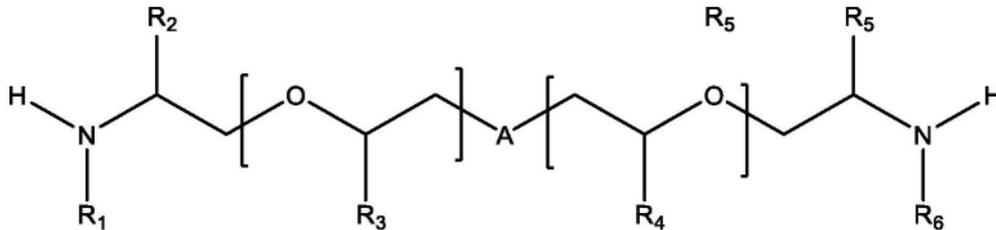
30. 根据权利要求2至21中任一项所述的润滑组合物,其中所述胺是聚醚胺或聚醚多胺。

31. 根据权利要求30所述的润滑组合物,其中所述聚醚胺含有至少一个醚单元并且用至少一个胺部分进行链封端。

32. 根据权利要求30或31所述的润滑组合物,其中所述聚醚胺包括衍生自C₂-C₆环氧化物(例如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷)的聚合物。

33. 根据权利要求30所述的润滑组合物,其中所述聚醚胺是聚醚芳族胺。

34. 根据权利要求33所述的润滑组合物,其中所述聚醚芳族胺由下式表示:



其中,

A是芳族胺部分,其中醚基团通过芳族部分上的至少一个胺基团连接;

R₁和R₆各自独立地为H、烷基、烷芳基、芳烷基或芳基或它们的混合物;

R₂、R₃、R₄和R₅各自独立地为H或含有1至6个碳原子的烷基或它们的混合物;并且

a和x各自独立地为约1至约50的整数。

35. 根据权利要求2至21中任一项所述的润滑组合物,其中所述酰化聚合物和所述胺以5:1至1:10、2:1至1:10、或2:1至1:5、或2:1至1:2、或2:1至1:10、或2:1至1:5、或2:1至1:2、或1:1.4至1:0.6的C₀:N比率反应。

36. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述组合物进一步包含一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

37. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述组合物含有不超过2重量%、或1.5重量%、或1.0重量%的基于聚异丁烯的分散剂。

38. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述组合物含有不超过1重量%、或0.5重量%、或0.25重量%的基于乙烯/丙烯的粘度改进剂分散剂。

39. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑粘度的油包括在100℃下具有2cSt至8cSt、或2.5cSt至4.5cSt的运动粘度的基础油。

40. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物具有通过 ASTM D4683 测量的小于 3.5cP、或小于 3cP、或小于 2.5cP 的高温高剪切 (HTHS)。

41. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物的硫含量为 1 重量%或更少、或 0.8 重量%或更少、或 0.5 重量%或更少、或 0.3 重量%或更少。

42. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物的磷含量为 0.2 重量%或更少、或 0.12 重量%或更少、或 0.1 重量%或更少、或 0.085 重量%或更少、或 0.08 重量%或更少、或甚至 0.06 重量%或更少、0.055 重量%或更少、或 0.05 重量%或更少。

43. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物的总硫酸化灰分含量为 2 重量%或更少、或 1.5 重量%或更少、或 1.1 重量%或更少、或 1 重量%或更少、或 0.8 重量%或更少、或 0.5 重量%或更少、或 0.4 重量%或更少。

44. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物是具有 (i) 0.5 重量%或更少的硫含量、(ii) 0.1 重量%或更少的磷含量、(iii) 1.5 重量%或更少的硫酸化灰分含量或它们的组合中的至少一者的发动机油。

45. 根据权利要求 44 所述的润滑组合物,其中所述发动机油通过将润滑粘度的油与添加剂混合物组合来制备,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约 300Da 至约 50,000Da、或约 2000Da 至约 50,000Da、或优选约 2000Da 至约 25,000Da 的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有 8 至 30 个碳原子的支链烯烃,以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变所述添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的所述添加剂混合物满足或超过以下发动机油认证程序中的一者或多者的性能要求: ILSAC GF-5、ILSAC GF-6、API SN、dexos、CJ-4、ACEA-A1、ACEA-A2、ACEA-A3、ACEA-B1、ACEA-B2、ACEA-B3、ACEA-B4、ACEA-E1、ACEA-E2、ACEA-E3、ACEA-E4 和 PC-11。

46. 根据权利要求 44 所述的润滑组合物,其中所述发动机油通过将润滑粘度的油与添加剂混合物组合来制备,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约 500Da 至约 50,000Da 的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有 8 至 30 个碳原子的支链烯烃,并且其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合;以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变所述添加剂混合物内添加剂的所述组合或所述其相对比例的所述添加剂混合物满足或超过以下发动机油认证程序中的一者或多者的性能要求: ILSAC GF-5、ILSAC GF-6、API SN、dexos、CJ-4、ACEA-A1、ACEA-A2、ACEA-A3、ACEA-B1、ACEA-B2、ACEA-B3、ACEA-B4、ACEA-E1、ACEA-E2、ACEA-E3、ACEA-E4 和 PC-11。

47. 根据权利要求 1 至 43 中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物是通过将润滑粘度的油与添加剂混合物组合而制备的齿轮油,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约 300Da 至约 50,000Da、或约 2000Da 至约 50,000Da、或优选约 2000Da 至约 25,000Da 的聚合物的

酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃;以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变所述添加剂混合物内所述添加剂的所述组合或所述其相对比例的所述添加剂混合物满足或超过以下API齿轮油类别中的一者或多者的性能要求:API GL-4、GL-5、MIL-L-2105D、MIL-PRF-2105E、MT-1和SAE标准J2360。

48. 根据权利要求1至43中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物是通过将润滑粘度的油与添加剂混合物组合而制备的齿轮油,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合,以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变所述添加剂混合物内所述添加剂的所述组合或所述其相对比例的所述添加剂混合物满足或超过以下齿轮油类别中的一者或多者的性能要求:API GL-4、GL-5、MIL-L-2105D、MIL-PRF-2105E、MT-1和SAE标准J2360。

49. 根据权利要求1至43中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物是通过将润滑粘度的油与添加剂混合物组合而制备的自动变速器流体,其中所述自动变速器流体包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约300Da至约50,000Da、或约2000Da至约50,000Da、或优选约2000Da至约25,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃;以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变所述添加剂混合物内所述添加剂的所述组合或所述其相对比例的所述添加剂混合物满足或超过以下性能类别中的一者或多者的性能要求:DEXRON ULV、MERCEN ULV、Mopar ATF+4、DEXRON III/MERCEN、DEXRON VI/MERCEN V、MERCEN V-Most Ford、Mercury、Lincoln、Mazda B系列、2001-08Mazda Tribute、MERCEN LV、MERCEN SP、Toyota ATF Type T-IV (T4) 和Toyota ATF WS。

50. 根据权利要求1至43中任一项所述的润滑组合物,其中所述润滑组合物是通过将润滑粘度的油与添加剂混合物组合而制备的自动变速器流体,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合,以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变所述添加剂混合物内所述添加剂的所述组合或所述其相对比例的所述添加剂混合物满足或超过以下性能类别中的一者或多者的性能要求:DEXRON ULV、MERCEN ULV、Mopar ATF+4、DEXRON III/MERCEN、DEXRON VI/MERCEN

V、MERCON V-Most Ford、Mercury、Lincoln、Mazda B系列、2001-08Mazda Tribute、MERCON LV、MERCON SP、Toyota ATF Type T-IV (T4) 和Toyota ATF WS。

51. 一种操作自动变速器的方法,所述自动变速器具有无级变速器(CVT)、或无限变速器(IVT)、或环形变速器、或连续滑动扭矩转换离合器(CSTCC)、或有级自动变速器、或双离合变速器(DCT),所述方法包括用包含润滑粘度的油和添加剂混合物的润滑流体操作自动变速器,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合;以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

52. 一种操作内燃发动机的方法,所述内燃发动机装配有排放控制系统,例如柴油颗粒过滤器(DPF),或采用选择性催化还原(SCR)的系统,所述方法包括用包含润滑粘度的油和添加剂混合物的润滑流体操作所述发动机,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合;以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

53. 一种操作装配有涡轮增压器的内燃发动机的方法,所述方法包括用包含润滑粘度的油和添加剂混合物的润滑流体操作所述发动机,其中所述添加剂混合物包含:

a. 聚合物表面活性剂化合物,所述聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中所述酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合;以及

b. 一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

54. 根据权利要求52或53所述的方法,其中所述内燃发动机选自火花点火式发动机和压缩点火式发动机。

聚合物表面活性剂化合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种润滑粘度的油、聚合物表面活性剂化合物的润滑剂组合物,该聚合物表面活性剂化合物为酰化聚合物,其中该聚合物的数均分子量为约500至约50,000,并且该聚合物包含具有8至30个碳原子的支链烯烃。酰化聚合物可以进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合。本公开进一步涉及表现出良好分散性和粘度性能的润滑剂组合物。

背景技术

[0002] 用于润滑机械装置的润滑油组合物包含润滑粘度的基础油或此类油的混合物,和用于改善油的性能特征的添加剂。例如,使用添加剂以改善去污力和分散性、减少磨损、提供抗热和抗氧化的稳定性、减少油耗、抑制腐蚀和减少摩擦损失,以及其它属性。还希望润滑油组合物在宽温度范围内保持相对稳定的粘度。粘度改善剂通常用于降低温度升高时粘度下降的程度,或降低温度降低时粘度增加的程度,或两者。因此,粘度改善剂改进了含有它的油的粘度随温度变化的变化。改善了油的流动特征。然而,每种这样的添加剂都是配制润滑油的单独组分并且增加了成本。有利的是具有控制润滑油的多于一种性能特征而对润滑油的其它特性没有不利影响的单一多功能添加剂,例如聚合物表面活性剂化合物。

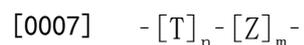
[0003] 配制新的润滑组合物,以满足更高的汽车燃油经济标准、更长的排油间隔和更高的操作严苛性。这种需要可能要求使用甚至更高含量的添加剂和/或更低的润滑剂基础原料粘度。然而,使用较高含量的添加剂可显著增加润滑剂组合物的粘度并使其难以获得较低的机油粘度等级,例如0W-8、0W-16、0W-20和0W-30。较低的机油粘度等级对于满足燃油经济性准则特别重要。

[0004] 因此,需要用于低粘度润滑组合物的具有有效沉积控制和具有粘度特征的清洁度的添加剂。

发明内容

[0005] 本公开涉及一种润滑粘度的油和0.1重量%至20重量%的聚合物表面活性剂化合物的润滑剂组合物,该聚合物表面活性剂化合物包含数均分子量为约500至约50,000道尔顿(Da)的酰化聚合物,并且其中该聚合物包含具有8至30个碳原子的支链烯烃。

[0006] 在某些实施例中,酰化聚合物的聚合物可由下式表示:



[0008] 其中,

[0009] [T]是具有8至30个碳原子的支链烯烃并且

[0010] [Z]是能够与支链烯烃聚合的乙烯基单体并且

[0011] m为0至100,其中当m=0时,n至少为1或至少为2。

[0012] [Z]和[T]的立体排布是线性的、支链的或环状的;[Z]和[T]的顺序排列是嵌段的、交替的或随机的;烯烃共聚物的分子量在500g/mol至50,000g/mol的范围内。

[0013] 在实施例中,支链烯烃[T]可包括具有5至10个碳原子的低级烯烃的至少一种低聚物,并且在一些实施例中,低级烯烃与添加剂混合物,其中

[0014] 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,以及

[0015] 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

[0016] 本公开的另一方面是一种配制润滑剂的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0017] 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中该酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合。

[0018] 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

[0019] 本技术的进一步的方面涉及润滑机械装置的方法,例如通过向该装置供应本文所述的含有接枝共聚物粘度改进剂的润滑组合物。所述机械装置可以为(例如)内燃发动机、车载传动系统装置(如变速器或车轴)或非公路车辆。所述技术还可以用于工业应用,如工业液压。

具体实施方式

[0020] 本公开涉及具有添加剂包的润滑组合物和润滑机械装置的方法。本文公开的润滑组合物可包含具有润滑粘度的油和0.1重量%至20重量%的聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500至约50,000的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃。酰化聚合物可以进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合。本公开进一步涉及表现出良好分散性和粘度性能的润滑剂共混物。

[0021] 润滑粘度的油

[0022] 所公开的技术的一个组分为润滑粘度的油。如本文所用,润滑粘度的油可包括天然油和合成油、衍生自加氢裂化、加氢和加氢精制的油、未精炼的、精炼的、再精炼的油或它们的混合物。未精炼的、精炼的和再精炼的油的更详细描述在国际公开W02008/147704,第[0054]至[0056]段中提供(类似的公开内容在美国专利申请2010/197536中提供,参见[0072]至[0073])。天然和合成润滑油的更详细描述分别在W02008/147704的第[0058]至[0059]段中描述(类似的公开内容在美国专利申请2010/197536中提供,参见[0075]至[0076])。两个参考文献的引用部分均并入本文。合成油也可以由Fischer-Tropsch反应产生,并且通常可以是加氢异构化的Fischer-Tropsch烃或蜡。在一个实施方案中,油可以通过Fischer-Tropsch气液合成程序以及其他气液油制得。

[0023] 合适的油可以从生物来源,即天然来源或通过生物工程方法来生产。这包括可以通过标准方法进一步精制或纯化的天然存在的油,例如植物油和甘油三酸酯油,以及那些可以通过直接将天然化学物质生物转化为油或通过生物形成能够通过已知方法进一步转化为油的结构单元前体分子而衍生的油。

[0024] 润滑粘度的油也可按照2008年4月版的“附录E-乘用车发动机油和柴油发动机油的API基础油互换性指南(Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)”,第1.3节小标题1.3中的规定来定义。“基本油料类别(Base Stock Categories)”中规定的进行定义。API指南也被概括在美国专利US 7,285,516中(参见第11栏第64行至第12栏第10行),其在此通过引用并入本文。

[0025] 在一个实施方案中,润滑粘度的油可以是API第I组至第IV组矿物油、酯或合成油或它们的混合物。在一个实施方案中,润滑粘度的油可以是API第II组、第III组、第IV组矿物油、酯或合成油或它们的混合物。

[0026] 润滑粘度的油以通常在从100重量%中减去根据本公开的分散剂添加剂包以及其他(如果有的话)添加剂的量的总和之后剩余的余量存在。

[0027] 润滑组合物可以是浓缩物和/或全配方润滑剂的形式。如果本公开的润滑组合物(包括本文公开的分散剂添加剂包以及任选地其他添加剂)是可以与其他油组合以全部或部分形成成品润滑剂的浓缩物的形式,这些添加剂与润滑粘度的油和/或稀释油的比率包括按重量计1:99至99:1或按重量计80:20至10:90的范围。通常,润滑组合物包含至少50重量%、或至少60重量%、或至少70重量%、或至少80重量%的润滑粘度的油。

[0028] 在本公开中,润滑组合物可包括基础油或具有在100℃下测量的运动粘度为 $2.4\text{m}^2/\text{s}$ 至 $6.4\text{m}^2/\text{s}$ 的润滑粘度的油。在一些实施方案中,运动粘度为 $4.0\text{m}^2/\text{s}$ 至 $5.0\text{m}^2/\text{s}$ 或 $5.2\text{m}^2/\text{s}$ 至 $5.8\text{m}^2/\text{s}$ 或 $6.0\text{m}^2/\text{s}$ 至 $6.5\text{m}^2/\text{s}$ 。在其他实施方案中,运动粘度为 $6.2\text{m}^2/\text{s}$ 或 $5.6\text{m}^2/\text{s}$ 或 $4.6\text{m}^2/\text{s}$ 。

[0029] 本文要求保护的润滑组合物可以是浓缩物和/或完全配制的润滑剂的形式。如果润滑组合物为浓缩物形式(其可与另外的油组合以整体或部分形成成品润滑剂),则本文公开的组分与润滑粘度的油和/或稀释油的比率包括按重量计1:99至99:1,或按重量计80:20至10:90的范围。

[0030] 聚合物表面活性剂化合物

[0031] 本公开的另一组分涉及一种聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da、或2000Da至约50,000Da、或约2000Da至约40,000Da、或2000Da至约30,000Da、或约2,000Da至约20,000Da、或约5,000Da至约20,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且该聚合物包含具有8至30个碳原子的支链烯烃。还考虑聚合物表面活性剂化合物是酰化聚合物与胺或醇形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合的反应产物。

[0032] 酰化聚合物的聚合物可由下式表示:

[0033] $-\text{[T]}_n-\text{[Z]}_m-$

[0034] 其中,

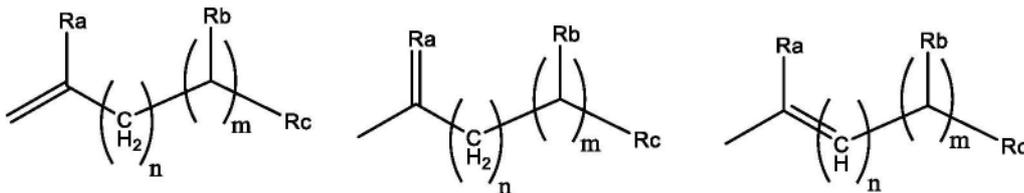
[0035] [T]是具有8至30个碳原子的支链烯烃并且

[0036] [Z]是能够与支链烯烃聚合的乙烯基单体并且

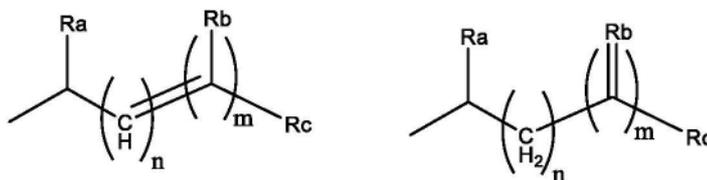
[0037] m为0至100,其中当m=0时,n至少为1或至少为2。

[0038] [Z]和[T]的立体排布是线性的、支链的或环状的;[Z]和[T]的顺序排列是嵌段的、交替的或随机的;聚合物的分子量在500g/mol至50,000g/mol、或约2000g/mol至约40,000g/mol、或约2000g/mol至约30,000g/mol、或2000g/mol至约20,000g/mol、或约5,000g/mol至约20,000g/mol的范围内。

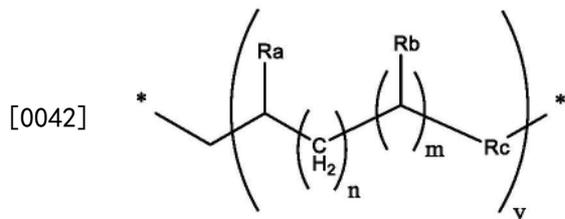
[0039] 支链烯烃可包括至少一种低聚物、基本上由其组成或由其组成,并且至少一种低聚物本身可包含5至10个碳原子的低级烯烃、基本上由其组成或由其组成。本文所用的低级烯烃是指具有至少一个双键和至少一个叔碳原子的烷基链。在不限制支链烯烃的情况下,此类低级烯烃的实例可由以下实例烯烃式表示:



[0040]



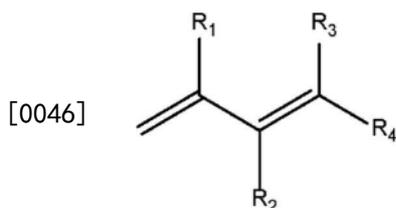
[0041] 其中Ra、Rb和Rc可为H或低级C₁至C₅烷基基团,条件是Ra或Rb中的至少一者是低级C₁-C₅烷基基团;n和m可以独立地为0至6的整数,条件是n+m是1至6;并且低级烯烃具有5至10个碳原子。此类低级烯烃的低聚物可以是例如下式的低聚物:



[0043] 其中Ra、Rb、Rc、m和n如上文所述,并且y是2至6、或2至4,或2至3或3的整数。

[0044] 低级烯烃也可以是多烯。即,支链烯烃可包括至少一种低聚物、基本上由其组成或由其组成,并且至少一种低聚物本身可包含5至10个碳原子的多烯化合物的低级烯烃,基本上由其组成或由其组成。如本文所用,“多烯”是具有至少2个双键(也称为二烯),并且在一些情况下是3或4个双键的多不饱和亚烷基化合物。

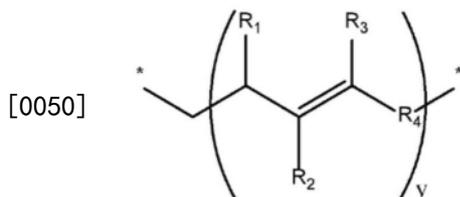
[0045] 多烯化合物可以描述为在链中具有至少两个双键和至少一个叔碳原子的烷基链。尽管多烯化合物可以包括多于2个双键,但是实例多烯化合物可以是由下式表示的支链共轭二烯:



[0047] 其中R₁、R₂、R₃和R₄独立地为H或低级C₁至C₅烷基；条件是R₁、R₂、R₃和R₄中的至少一者是烷基，并且共轭二烯合在一起总共具有5至10个碳原子。

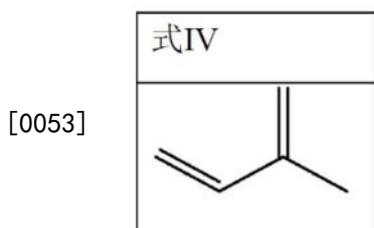
[0048] 至少一种支链烯烃可以从5至10个碳原子的支链低级烯烃或支链低级多烯低聚，或者支链烯烃可以以一些其它方式制备。例如，支链烯烃可以通过1,2-单体加成或1,4-单体加成形成。在一个实施例中，5至10个碳原子的低级多烯的低聚物可以通过单体的1,4-加成形成，随后将所得材料部分加氢以形成支链烯烃。支链烯烃也可以通过生物活性生产，例如通过细胞培养系统的发酵，该细胞培养系统能够生产所需的支链烯烃或具有低聚物外观的组合物，该低聚物含有相当于5至10个碳原子的低级烯烃或低级多烯化合物的单体。举例来说，W02011/160081提供用于产生异戊二烯的生物路径以及如此产生的异戊二烯产生寡聚物（也称为萜烯，即具有式(C₅H₈)_n，其中n为2、3、4、5或更高）的用途。羟基基团还可以衍生自由生物途径生产的烷化剂，该生物途径包括例如用于从蚕粪、桑叶、竹叶、松针和银杏叶的粗提取物中生产天然植醇的生物途径，例如在2012年12月5日的CN 102807471 A中所教导的。已知其它生物途径自身产生寡聚物（例如萜烯）。

[0049] 含有5至10个碳原子的低级烯烃的支链烯烃可以是例如下式的低聚物：



[0051] 其中R₁、R₂、R₃和R₄和y与上文所定义相同。

[0052] 支链烯烃的5至10个碳原子的低级烯烃可包括式IV的异戊二烯：

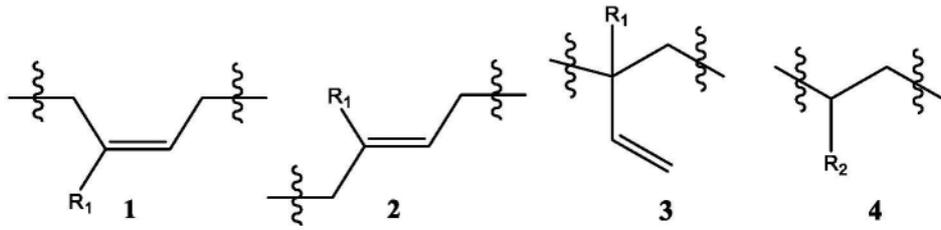


[0054] 除了异戊二烯之外，合适的低级烯烃包括2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、3-甲基-1-己烯、5-甲基-1-己烯、4-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,4-二甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯以及它们的混合物。

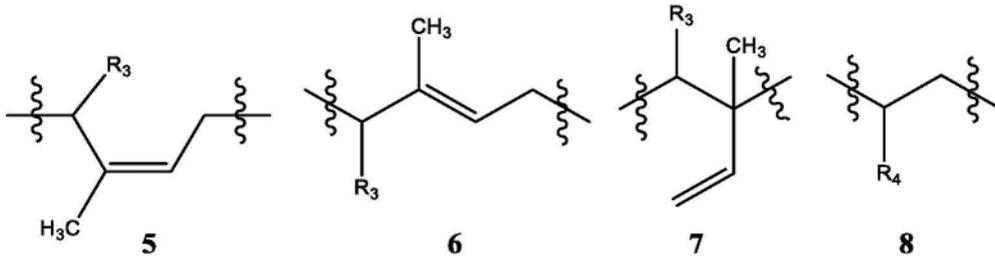
[0055] 在实施例中，支链烯烃含有相当于异戊二烯的单元。

[0056] 含有15至30个碳原子的异戊二烯低聚物将含有3至6个异戊二烯单体单元。含有10至15个碳原子的异戊二烯低聚物将含有2或3个异戊二烯单体单元。

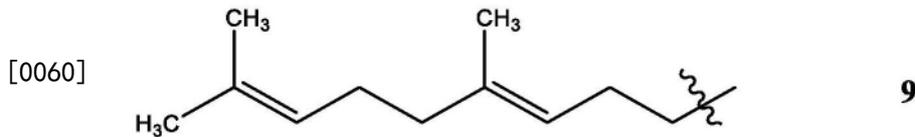
[0057] 支链烯烃[T]可以具有式(1)至(8)中的一者或多者：



[0058]

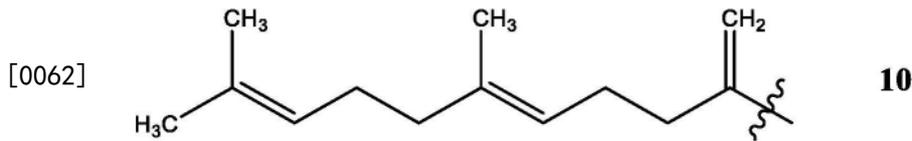


[0059] 其中R₁具有式(9)



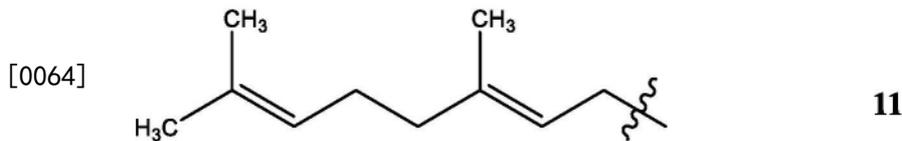
[0060]

[0061] R₂具有式(10)



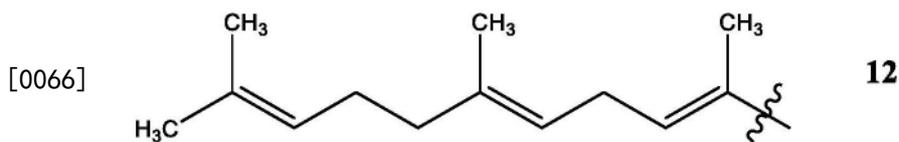
[0062]

[0063] R₃具有式(11)



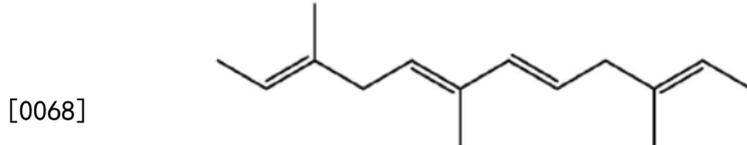
[0064]

[0065] R₄具有式(12)



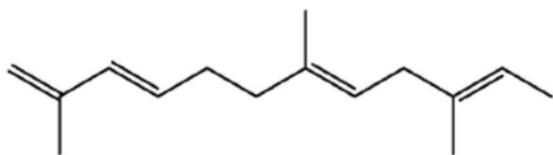
[0066]

[0067] 在实施例中,支链烯烃是异戊二烯的三聚物,其可以设想为以下形式:

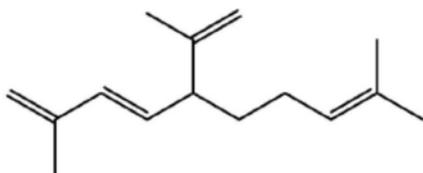


[0068]

(2E,5E,7E,10E)-3,6,10-三甲基十二碳-2,5,7,10-四烯

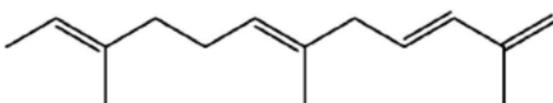


(3E,7E,10E)-2,7,10-三甲基十二碳-1,3,7,10-四烯

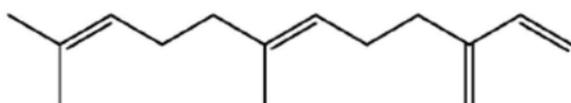


[0069]

(E)-2,9-二甲基-5-(丙-1-烯-2-基)癸-1,3,8-三烯



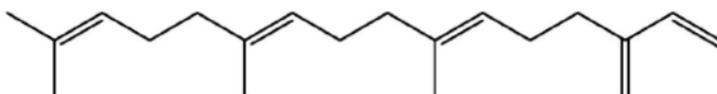
(3E,6E,10E)-2,6,10-三甲基十二碳-1,3,6,10-四烯



(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基十二碳-1,6,10-三烯

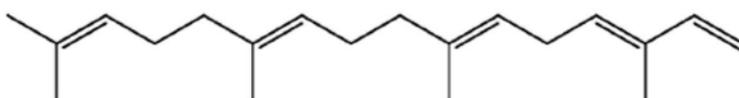
[0070]

异戊二烯的四聚体也可以用于支链烯烃,并且可以设想为以下形式:

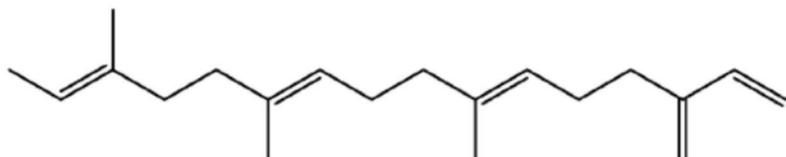


(6E,10E)-7,11,15-三甲基-3-亚甲基十六碳-1,6,10,14-四烯

[0071]

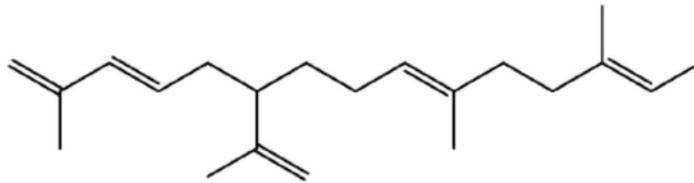


(3E,10E,14E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-1,3,6,10,14-五烯



(6E,10E,14E)-7,11,14-三甲基-3-亚甲基十六碳-1,6,10,14-四烯

[0072]



(6E,9E,13E)-2,10,13-三甲基-6-(丙-1-烯-2-基)十五碳-1,3,9,13-四烯

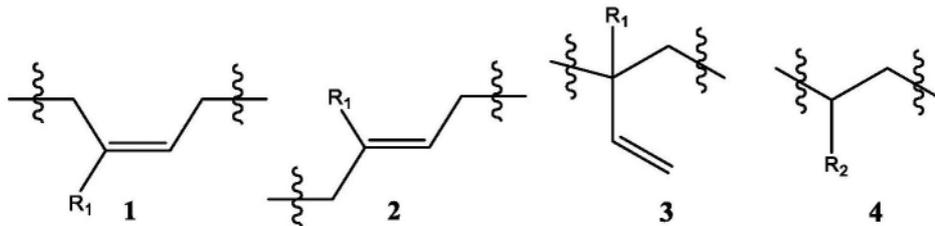
[0073] 在一个实施例中,聚合物的支链烯烃基团可包含低级烯烃,基本上由其组成或由其组成,该低级烯烃包含至少50mol%的相当于异戊二烯的低级烯烃,至少75mol%的相当于异戊二烯的低级烯烃,或至少90mol%的相当于异戊二烯的低级烯烃,基本上由其组成或由其组成。在一个实施例中,支链烯烃由异戊二烯单元组成。

[0074] 在一些实施例中,支链烯烃可以被氢化。可例如通过本领域技术人员已知的任何氢化试剂来进行氢化。例如,低级烯烃多烯化合物的部分氢化的低聚物可以通过在加氢试剂存在的情况下(在催化剂存在的情况下例如氢)氢化支链烯烃中的双键的至少部分,或在催化剂存在的情况下用肼处理来制备。

[0075] 在一些实施例中,聚合物是均聚物、互聚物或它们的组合。在某些实施例中,聚合物是低级烯烃的均聚物,其包含衍生自至少一种具有5至10个碳原子的低级烯烃(例如萜烯)的单元。在其它实施例中,聚合物是支链烯烃的互聚物,其包含衍生自至少一种具有5至10个碳原子的低级烯烃(例如萜烯)和至少一种可共聚的乙烯基单体的单元。在进一步的实施例中,聚合物衍生自苯乙烯和至少一种支链烯烃,该至少一种支链烯烃包含衍生自至少一种具有5至10个碳原子的低级烯烃(例如萜烯)的单元。在更进一步的实施例中,聚合物是无规、嵌段或交替互聚物。在更进一步的实施例中,聚合物是二嵌段、三嵌段或其它多嵌段互聚物。

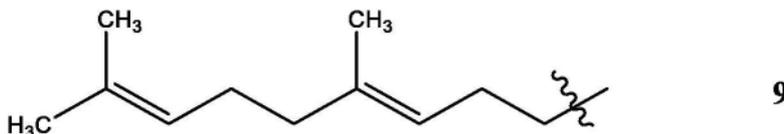
[0076] 在某些实施例中,聚合物通过在适于聚合烯烃的任何催化剂存在的情况下催化聚合 β -法呢烯来制备。在其它实施例中,聚合物是 β -法呢烯的均聚物并且包含一个或多个具有式(1)、(2)、(3)、(4)的单元、其立体异构体或它们的组合:

[0077]



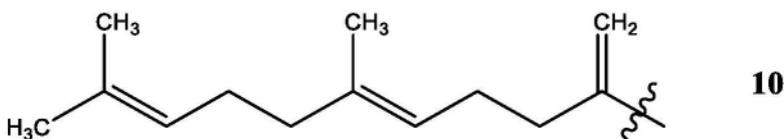
[0078] 其中 R_1 具有式(9)

[0079]

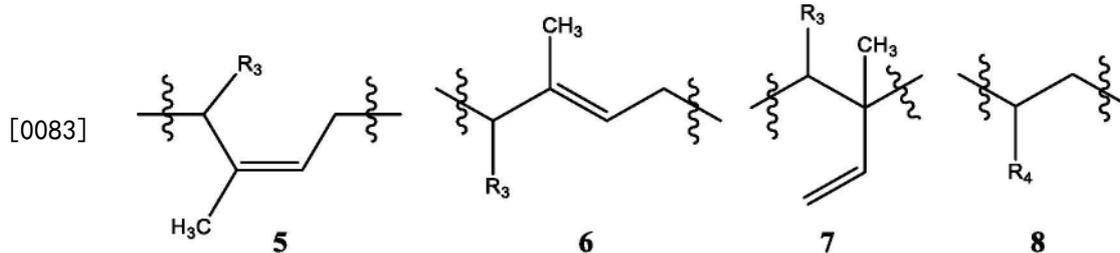


[0080] R_2 具有式(10)

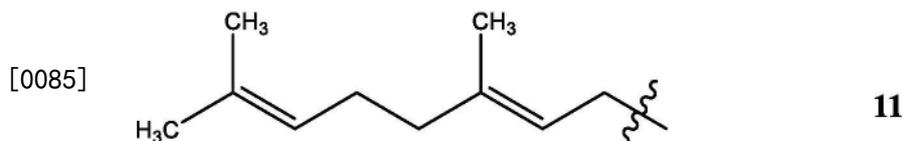
[0081]



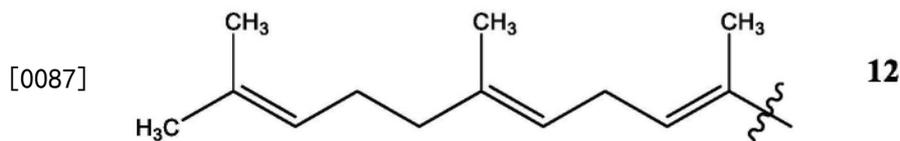
[0082] 在某些实施例中,聚合物通过在适于聚合烯烃的任何催化剂存在的情况下催化聚合 α -法呢烯来制备。在其它实施例中,聚合物是 α -法呢烯的均聚物并且包含一个或多个具有式(5)、(6)、(7)、(8)的单元、其立体异构体或它们的组合:



[0084] R_3 具有式(11)



[0086] R_4 具有式(12)



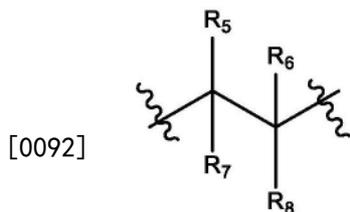
[0088] 在一些实施例中,聚合物通过在适于聚合烯烃的任何催化剂存在的情况下聚合 α -法呢烯和 β -法呢烯的混合物来制备。在其它实施例中,聚合物包含一个或多个具有本文公开的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8)的单元、其立体异构体或它们的组合。在进一步的实施例中,烯烃共聚物中一个或多个具有式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8)的单元可以是任何顺序。

[0089] 在一些实施例中,聚合物包含两个或更多个具有两个不同式的单元,该两个不同式选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8)以及它们的立体异构体以及它们的组合。在其它实施例中,此类聚合物可以由下式表示: A_xB_y ,其中x和y中的每一者为至少1,并且其中A和B中的每一者独立地具有式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8),并且A和B不同。在进一步的实施例中,x和y中的每一者独立地大于1,例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40或更高。在一些实施例中,A和B以基本上线性的方式连接,与基本上支链或基本上星形的方式相反。在其它实施例中,A和B沿聚合物链无规分布。在其它实施例中,A和B在两个“链段”中以提供具有链段结构(例如AA--A-BB---B)的聚合物。在其它实施例中,A和B沿聚合物链交替分布以提供具有交替结构(例如A-B-A-B-A-A-B-A-B-A-B-A-B-A等)的聚合物。

[0090] 在一些实施例中,聚合物包含三个或更多个具有三个不同式的单元,该三个不同式选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8)以及它们的立体异构体以及它们的组合。在其它实施例中,此类聚合物可以由下式表示: $A_xB_yC_z$,其中x、y和z中的每一者为至少1,并且其中A、B和C中的每一者独立地具有式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8),并且A、B和C是不同的。在进一步的实施例中,x、y和z中的每一者独立地大于1,例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40或更高。在一些实施例中,A、B和C以基本上线性的方式连接,与基本上支链或基本上星形的方式相反。在其它实施例中,A、B和C沿聚合物链无规分布。在其它实施

例中,A、B和C在三个“链段”中以提供具有链段结构(例如AA--A-BB--B-CC--C)的聚合物。在其它实施例中,A、B和C沿聚合物链交替分布以提供具有交替结构(例如A-B-C-A-B、A-B-C-A-B-C等)的聚合物。

[0091] 在某些实施例中,聚合物是互聚物。在其它实施例中,聚合物在任何适用于聚合烯烃和乙烯基单体的催化剂存在的情况下通过使至少一种包含具有5至10个碳原子的低级烯烃/低级多烯的支链烯烃(例如萜烯)和至少一种具有式(13)的乙烯基单体聚合来制备。在进一步的实施例中,本文公开的聚合物包含(a)一个或多个具有本文公开的式(1)、(2)、(3)和(4)中的至少一者的单元;和(b)一个或多个具有式(13)的单元:



13

[0093] 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者独立地为H或含有1至24个碳原子的烃基基团。在一些实施例中, R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者为含有1至24个碳原子的烷基基团或为具有6到12个碳原子的每个环系统的 $4n+2$ 个 π 电子的由休克尔(Huckel)理论定义的芳族基团。在实施例中, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 中的至少一者是苯基基团。

[0094] 在一些实施例中,本文公开的聚合物包含(a)一个或多个具有本文公开的式(5)、(6)、(7)和(8)中的至少一者的单元;和(b)一个或多个具有本文公开的式(13)的单元。在其它实施例中,本文公开的聚合物包含(a)一个或多个具有本文公开的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8)中的至少一者的单元;和(b)一个或多个具有本文公开的式(13)的单元。

[0095] 在一些实施例中,本文公开的聚合物是无规互聚物。在其它实施例中,本文公开的聚合物是无规互聚物,其中乙烯基单体单元和支链烯烃单元无规分布。在进一步的实施例中,本文公开的聚合物是无规互聚物,其中乙烯基单体单元和支链烯烃单元无规分布,并且其中支链烯烃单元中的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)和(8)中的两种或更多种无规、交替或嵌段分布。

[0096] 在一些实施例中,本文公开的聚合物是交替互聚物。在其它实施例中,本文公开的聚合物是交替互聚物,其中乙烯基单体单元和支链烯烃单元交替分布。在进一步的实施例中,本文公开的聚合物是交替互聚物,其中乙烯基单体单元和支链烯烃单元交替分布,并且其中支链烯烃单元中的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)和(8)中的两种或更多种无规、交替或嵌段分布。

[0097] 在某些实施例中,聚合物是嵌段互聚物,其具有包含一个或多个具有式(1)、(2)、(3)、(4)的单元或它们的组合的一个或多个第一嵌段和包含一个或多个具有式(13)的单元的一个或多个第二嵌段。在进一步的实施例中,聚合物是嵌段互聚物,其具有包含一个或多个具有式(5)、(6)、(7)、(8)的单元或它们的组合的一个或多个第一嵌段和包含一个或多个具有式(13)的单元的一个或多个第二嵌段。在更进一步的实施例中,存在一个第一嵌段和两个第二嵌段,并且其中第一嵌段在两个第二嵌段之间。在更进一步的实施例中,第二嵌段中的每一个包含衍生自苯乙烯的单元。在一些实施例中,支链烯烃嵌段互聚物是二嵌段、三

嵌段或它们的组合。

[0098] 在一些实施例中, 烯烃共聚物可以由下式表示: $P_x Q_y$, 其中x和y中的每一者为至少1, 并且其中P具有式(13)并且Q具有式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)或(8)。在进一步的实施例中, x和y中的每一者独立地大于1, 例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40或更高。在一些实施例中, P和Q以基本上线性的方式连接, 与基本上支链或基本上星形的方式相反。在其它实施例中, P和Q沿聚合物链无规分布。在其它实施例中, P_s 和 Q_s 在两个或更多个嵌段或链段中以提供具有嵌段结构(例如PP--P-QQ---Q或PP--P-QQ---Q-P---PP)的互聚物。在其它实施例中, P_s 和 Q_s 沿聚合物链交替分布以提供具有交替结构(例如P-Q、P-Q-P、P-Q-P-Q、P-Q-P-Q-P等)的互聚物。在一些实施例中, 每个Q具有如本文公开的式 $A_x B_y$ 或 $A_x B_y C_z$ 。

[0099] 在某些实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(1)的量为至多约85重量%、至多约80重量%、至多约70重量%、至多约60重量%或至多约50重量%。在其它实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(3)的量为至少约10重量%、至少约15重量%、至少约20重量%、至少约25重量%、至少约30重量%、至少约40重量%、至少约50重量%、至少约60重量%、至少约70重量%、至少约80重量%、至少约90重量%、至少约95重量%、或至少约99重量%。在进一步的实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(2)的量为约1重量%至约99重量%、约5重量%至约99重量%、约10重量%至约99重量%、或约15重量%至约99重量%。在更进一步的实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(4)的量为至多约0.1重量%、至多约0.5重量%、至多约1重量%、至多约2重量%、或至多约3重量%。在一些实施例中, 本文公开的聚合物基本上不含式(1)、(2)、(3)或(4)。

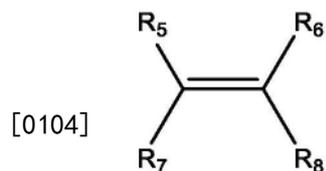
[0100] 在某些实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(5)、(6)、(7)或(8)的量为至多约1重量%、至多约5重量%、至多约10重量%、至多约20重量%、至多约30重量%、至多约40重量%、至多约50重量%、至多约60重量%、至多约70重量%、至多约80重量%、或至多约90重量%。在其它实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(5)、(6)、(7)或(8)的量为至少约1重量%、至少约2重量%、至少约3重量%、至少约5重量%、至少约10重量%、至少约20重量%、至少约30重量%、至少约40重量%、至少约50重量%、至少约60重量%。在进一步的实施例中, 按聚合物的总重量计, 本文公开的聚合物中式(5)、(6)、(7)或(8)的量为约1重量%至约99重量%、约5重量%至约99重量%、约10重量%至约99重量%、或约15重量%至约99重量%。在一些实施例中, 本文公开的聚合物基本上不含式(5)、(6)、(7)或(8)。

[0101] 在某些实施例中, 本文公开的聚合物的数均分子量(M_n)大于约500Mn、大于2,000Mn、大于5,000Mn、大于10,000Mn、大于25,000Mn或高达50,000Mn。在其它实施例中, 数均分子量(Mn)小于50,000Mn、小于25,000Mn、小于10,000Mn、小于5,000Mn、小于2,000Mn或低至500Mn。

[0102] 在一些实施例中, 聚合物是互聚物。在进一步的实施例中, 本文公开的聚合物包含一个或多个衍生自支链烯烃的单元, 该支链烯烃具有至少一种相当于具有5至10个碳原子的低级烯烃的单体, 其量为全部聚合物的至少约5摩尔%、至少约10摩尔%、至少约15摩尔%、至少约20摩尔%、至少约30摩尔%、至少约40摩尔%、至少约50摩尔%、至少约60摩尔%、至少约70摩尔%、至少约80摩尔%或至少约90摩尔%。在更进一步的实施例中, 本文

公开的聚合物包含一个或多个衍生自乙烯基单体的单元,其量为全部聚合物的至少约5摩尔%、至少约10摩尔%、至少约15摩尔%、至少约20摩尔%、至少约30摩尔%、至少约40摩尔%、至少约50摩尔%、至少约60摩尔%、至少约70摩尔%、至少约80摩尔%或至少约90摩尔%。

[0103] 含有乙烯基基团(即 $-\text{CH}=\text{CH}_2$)的任何化合物,其可与作为用于制备本文公开的聚合物的乙烯基单体的支链烯烃共聚。本文公开的有用的乙烯基单体包括乙烯,即 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。在某些实施例中,乙烯基单体具有式(14):



14

[0105] 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者独立地为H或有机基团。在进一步的实施例中,有机基团是烃基。在某些实施例中,式(13)或(14)的 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者独立地为H、烷基、环烷基、芳基、烯基、环烯基或炔基。在某些实施例中,式(13)或(14)的 R_5 是芳基;并且 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者是H。在进一步的实施例中,式(13)或(14)的 R_5 是苯基;并且 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者为H。

[0106] 在某些实施例中,式(13)或(14)的 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的至少一者是H。在其它实施例中,式(13)或(14)的 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者是H。在进一步的实施例中,式(13)或(14)的 R_5 是烃基;并且 R_6 、 R_7 和 R_8 中的每一者为H。在更进一步的实施例中,烃基是烷基、环烷基或芳基。在更进一步的实施例中,式(13)或(14)的 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中没有一个是或包含烯基、环烯基或炔基。

[0107] 在一些实施例中,乙烯基单体是取代或未取代的烯烃,例如乙烯或苯乙烯。在其它实施例中,乙烯基单体是乙烯、 α -烯烃或它们的组合。合适的 α -烯烃的一些非限制性实例包括苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯以及它们的组合。

[0108] 在一些实施例中,乙烯基单体为芳基,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或二乙烯基苯。另外的实例包括官能化的乙烯基芳基,例如美国专利第7,041,761号中公开的那些,其通过全文引用的方式并入本文中。

[0109] 在一些实施例中,本文公开的聚合物衍生自如式(14)所述的至少一种法呢烯和至少一种乙烯基单体。取决于催化剂的选择,在本文所述的实施例中可以使用任何烯烃。合适的烯烃的一些非限制性实例包括含有乙烯基不饱和的 C_{2-20} 脂族和 C_{8-20} 芳族化合物,以及环状化合物,例如环丁烯、环戊烯、双环戊二烯和降冰片烯,包括但不限于在5和6位被 C_{1-20} 烃基或环烃基基团取代的降冰片烯。合适的烯烃的其它非限制性实例包括此类烯烃的混合物以及此类烯烃与 C_{4-40} 二烯烃化合物的混合物。

[0110] 合适的乙烯基单体的一些非限制性实例包括苯乙烯、乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、双环

戊二烯、环辛烯、C₄₋₄₀二烯,包括但不限于1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、其它C₄₋₄₀α-烯烃等。在某些实施例中,烯烃单体是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。

[0111] 可聚合或共聚法呢烯的任何催化剂可用于制备本文公开的聚合物。合适催化剂的一些非限制性实例包括有机锂试剂、齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂、卡明斯基(Kaminsky)催化剂和其它茂金属催化剂。在一些实施例中,催化剂是齐格勒-纳塔催化剂、卡明斯基催化剂、茂金属催化剂或它们的组合。

[0112] 在一些实施例中,催化剂进一步包含助催化剂。在进一步的实施例中,助催化剂是金属的氢化物、烷基或芳基或它们的组合。在更进一步的实施例中,金属是铝、锂、锌、锡、镉、铍或镁。

[0113] 在一些实施例中,催化剂是有机锂试剂。可用作聚合烯烃的催化剂的任何有机锂试剂可在本文中使用。合适的有机锂试剂的一些非限制性实例包括正丁基锂、仲丁基锂或叔丁基锂。合适的路易斯碱(Lewis bases)的一些非限制性实例包括TMEDA、PMDTA或鹰爪豆碱。一些有机锂试剂公开于Zvi Rappoport等人的“有机锂化合物化学(The Chemistry of Organolithium Compounds)”,第1部分(2004)和第2卷(2006)中,两者均通过引用的方式并入本文中。

[0114] 在一些实施例中,催化剂是有机锂试剂和路易斯碱的混合物。可使有机锂试剂解聚、使得它们更易溶解和更具反应性的任何路易斯碱都可在本文中使用。聚集的有机锂试剂通常具有一个与多于一个碳原子配位的锂和一个与多于一个锂原子配位的碳。合适的路易斯碱的一些非限制性实例包括1,2-双(二甲基氨基)乙烷(也称为四甲基乙二胺或TMEDA)、N,N,N',N',N"-五甲基二亚乙基三胺(PMDTA)、鹰爪豆碱以及它们的组合。

[0115] 在一些实施例中,催化剂是齐格勒-纳塔催化剂。通常,齐格勒-纳塔催化剂可以是非均相的或均相的。在一些实施例中,用于聚合本文公开的聚法呢烯的齐格勒-纳塔催化剂是非均相齐格勒-纳塔催化剂。一些有用的齐格勒-纳塔催化剂公开于J.Boor,“齐格勒-纳塔催化剂和聚合(Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations)”,桑德斯学院出版,第1-687页(1979);以及Malcolm P.Stevens,“高分子化学导论(Polymer Chemistry,an Introduction)”,第三版,牛津大学出版社,第236-245页(1999),这两篇文献均通过引入作为参考。

[0116] 在某些实施例中,齐格勒-纳塔催化剂可以浸渍在载体材料上。Malcolm P.Stevens,“高分子化学导论”第三版,牛津大学出版社,第251页(1999)中公开了一些合适的载体材料,其通过引用并入本文。

[0117] 在某些实施例中,本文使用的催化剂是或包含卡明斯基催化剂,也称为均相齐格勒-纳塔催化剂。卡明斯基催化剂可用于生产烯烃共聚物。Malcolm P.Stevens,“高分子化学导论”第三版,牛津大学出版社,第245-251页(1999)中公开了一些卡明斯基催化剂或均相齐格勒-纳塔催化剂。以及John Scheirs和Walter Kaminsky,“茂金属基聚烯烃:制备、性能和技术(Metallocene-Based Polyolefins:Preparation,Properties,and Technology)”,第1卷,Wiley(2000),这两篇文献通过引入作为参考。

[0118] 在某些实施例中,制备本文公开的烯烃共聚物的催化剂是或包含茂金属催化剂。一些金属茂催化剂公开在Tae Oan Ahn等人的“用茂金属催化剂改性齐格勒-纳塔催化剂及

其烯烃聚合行为 (Modification of a Ziegler-Natta catalyst with a metallocene catalyst and its olefin polymerization behavior)", 高分子工程与科学, 39(7), 第1257页 (1999); 以及 John Scheirs 和 Walter Kaminsky, "茂金属基聚烯烃: 制备、性能和技术", 第1卷, Wiley (2000), 这两篇文献通过引入作为参考。

[0119] 在美国专利 7,655,739; 7,759,444; 7,868,114; 7,868,115; 8,217,128; 8,334,353; 8,048,976; 8,592,543; 8,592,543; 8,889,808; 9,862,906; 10,294,439 中教导了可用于本文公开的组合物中的聚合物的实例;

[0120] 在一些实施例中, 本文公开的聚合物可以通过本领域技术人员已知的任何氢化剂部分或完全氢化。例如, 饱和或部分饱和的聚合物可以通过以下方法制备: (a) 在本文公开的催化剂存在的情况下聚合本文公开的支链聚烯烃以形成聚合物; 和 (b) 在加氢试剂存在的情况下氢化聚合物中的至少部分或全部双键。在一些实施例中, 支链烯烃与本文公开的乙烯基单体共聚以形成聚合物, 然后部分或完全氢化。

[0121] 在某些实施例中, 加氢试剂在加氢催化剂存在的情况下是氢气。在一些实施例中, 加氢催化剂是 Pd、Pd/C、Pt、PtO₂、Ru(PPh₃)₂Cl₂、雷尼镍 (Raney nickel) 或它们的组合。在一个实施例中, 催化剂是 Pd 催化剂。在另一实施例中, 催化剂是 5% Pd/C。在进一步的实施例中, 催化剂是在高压反应容器中的 10% Pd/C, 并且允许加氢反应进行直到完成。通常, 在完成之后, 可以将反应混合物洗涤、浓缩并干燥以得到相应的氢化产物。或者, 也可以使用能够将 C=C 键还原为 C—C 键的任何还原剂。例如, 烯烃共聚物可以通过在催化剂 (例如 5-乙基-3-甲基高氯酸锂) 存在的情况下, 在氧气氛下用肼处理而氢化以得到对应的氢化产物。与肼的还原反应公开于 Imada 等人《美国化学会志 (J. Am. Chem. Soc.)》, 127, 14544-14545 (2005), 其通过引用并入本文。

[0122] 在一些实施例中, 羧酸官能团或其反应性等效物接枝到聚合物上以形成酰化聚合物。烯系不饱和羧酸物质通常接枝到聚合物主链上。附接到聚合物的这些物质通常含有至少一个烯键 (在反应之前) 和至少一个, 如两个羧酸 (或其酸酐) 基团或通过氧化或水解可转化成所述羧基的极性基团。顺丁烯二酸酐或其衍生物是适合的。其接枝到聚合物上, 得到两个羧酸官能团。另外的不饱和羧酸材料的实例包括衣康酸酐或相应的二羧酸 (例如马来酸、富马酸及其酯), 以及肉桂酸及其酯。

[0123] 烯系不饱和羧酸材料可以以多种方式接枝到聚合物上。其可在使用或不使用自由基引发剂的情况下以溶液或以熔融形式接枝到聚合物上。烯系不饱和羧酸物质的自由基诱导接枝还可在溶剂 (如己烷或矿物油) 中进行。其可以在 100°C 至 250°C, 例如 120°C 至 190°C、或 150°C 至 180°C, 例如高于 160°C 的范围内的升高温度下进行。

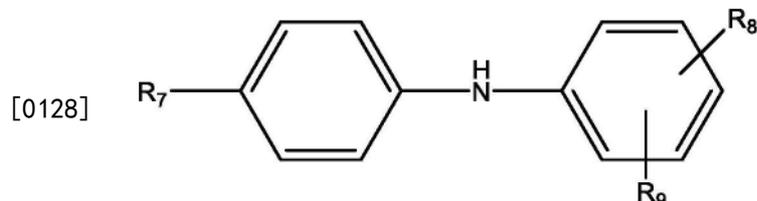
[0124] 可以使用的自由基引发剂包括过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物, 通常是沸点大于约 100°C 并且在接枝温度范围内热分解以提供自由基的那些。这些自由基引发剂的代表包括偶氮二异丁腈和 2,5-二甲基-己-3-炔-2,5-双-叔丁基过氧化物。按反应混合物溶液的重量计, 引发剂的量可以为 0.005 重量% 至 1 重量%。接枝可以在惰性氛围下, 例如在氮气覆盖下进行。所得酰化聚合物中间体的特征在于在其结构内具有羧酸酰化功能。

[0125] 在一些实施例中, 酰化聚合物与醇或胺反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合。该反应可以由缩合组成以形成酰亚胺、酰胺、半酰胺或酰胺-酯或胺盐。伯氨基基团将通常缩合以形成酰胺, 或在顺丁烯二酸酐的情况下, 形成酰亚胺。应注意, 在某些实施例中, 胺

将具有单个伯氨基基团。

[0126] 合适的胺可以包括芳族胺,例如其中芳环结构的碳原子直接附接到氨基氮上的胺。胺也可以是脂族的。在某些实施例中,脂族胺可单独使用或彼此组合使用或与芳族胺组合使用。在一些实施例中,与非芳香族胺的量相比,芳香族胺的量可以是微量,或者在某些情况下,组合物可以基本不含或不含芳香族胺。

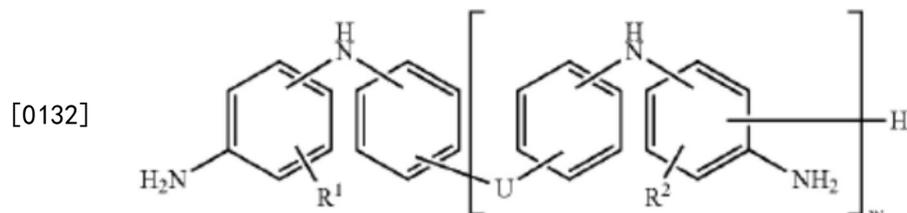
[0127] 可用于本发明组合物中以合成合适的聚醚芳族胺的芳族胺的实例包括由下式表示的N-芳基苯二胺:



[0129] 其中 R_7 为H、-NH芳基、-NH烷芳基、或选自烷基、烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的具有约4至约24个碳原子的支链或直链烃基自由基; R_9 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_m NH_2$ 、-NH烷基、-NH芳烷基、-CH₂-芳基-NH₂,其中n和m各自具有约1至约10的值;并且 R_8 是具有约4至约24个碳原子的氢、烷基、烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基。

[0130] 合适的N-芳基苯二胺包括N-苯基苯二胺(NPPDA),例如N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺、和N-苯基-1,2-苯二胺和N-萘基-1,4-苯二胺。也可以包括NPPDA的其它衍生物,例如N-丙基-N'-苯基苯二胺。

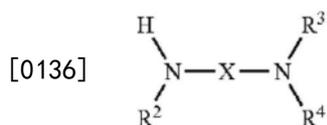
[0131] 在具体的实施例中,与酰化聚合物反应的胺是具有至少3或4个芳族基基团的胺,并且可以由下式表示



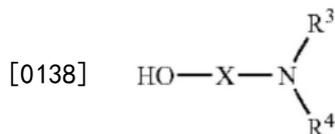
[0133] 其中每个变量 R_1 可以独立地为氢或 C_1 至 C_5 烷基基团(通常为氢); R_2 可以是氢或 C_1 至 C_5 烷基基团(通常为氢);U可以是脂族、脂环族或芳族基团,条件是当U是脂族时,脂族基团可以是含有1至5个或1至2个碳原子的直链或支链亚烷基基团;并且w可以是1至10、或1至4、或1至2(通常为1)。

[0134] 芳族胺的其它实例包括苯胺、N-烷基苯胺(例如如N-甲基苯胺和N-丁基苯胺)、二-(对甲基苯基)胺、萘胺、4-氨基二苯胺、N,N-二甲基苯二胺、4-(4-硝基-苯偶氮基)苯胺(分散橙3)、磺胺甲嘧啶、4-苯氧基苯胺、3-硝基苯胺、4-氨基乙酰苯胺、4-氨基-2-羟基-苯甲酸苯酯(氨基水杨酸苯酯)、N-(4-氨基-5-甲氧基-2-甲基-苯基)-苯甲酰胺(坚牢紫B)、N-(4-氨基-2,5-二甲氧基-苯基)-苯甲酰胺(坚牢蓝RR)、N-(4-氨基-2,5-二乙氧基-苯基)-苯甲酰胺(坚牢蓝BB)、N-(4-氨基-苯基)-苯甲酰胺和4-苯偶氮苯胺。合适的胺在美国专利7,790,661中被引用并通过引用并入本文。

[0135] 在一个实施例中,具有能够与酰化聚合物缩合的氧原子的化合物可以由下式表示:



[0137] 其中X为含有约1至约4个碳原子的亚烷基；R₂、R₃和R₄是烃基基团。



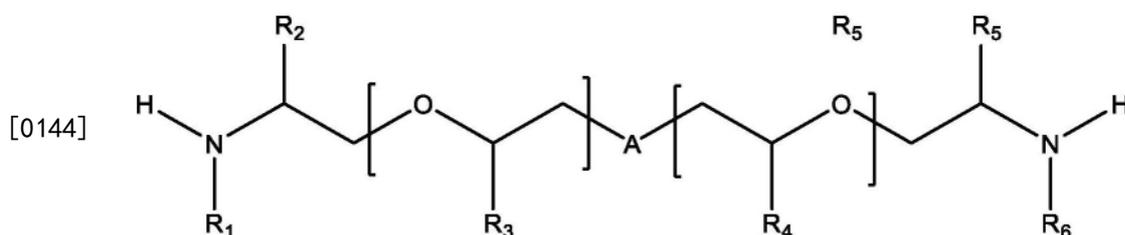
[0139] 其中X为含有约1至约4个碳原子的亚烷基；R₃和R₄是烃基基团

[0140] 能够与酰化剂缩合并进一步具有叔氨基基团的含氮或氧的化合物的实例可包括但不限于：二甲基氨基丙胺、N,N-二甲基-氨基丙胺、N,N-二乙基-氨基丙胺、N,N-二甲基-氨基乙胺乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、异构丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、二丁烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五亚乙基六胺，六亚甲基四胺和双(六亚甲基)三胺、二氨基苯、二氨基吡啶或它们的混合物。能够与酰化剂缩合并进一步具有叔氨基基团的含氮或氧的化合物可以进一步包括氨基烷基取代的杂环化合物，例如1-(3-氨基丙基)咪唑和4-(3-氨基-丙基)吗啉、1-(2-氨基乙基)哌啶，3,3-二氨基-N-甲基二丙胺，3',3'-氨基双(N,N-二甲基丙胺)。能够与酰化剂缩合并具有叔氨基基团的另一类含氮或氧的化合物包括烷醇胺，包括但不限于三乙醇胺、三甲醇胺、N,N-二甲基氨基丙醇、N,N-二乙基氨基丙醇、N,N-二乙基氨基丁醇、N,N,N-三(羟乙基)胺、N,N,N-三(羟甲基)胺。

[0141] 在某些实施例中，非芳族胺可单独使用或彼此组合使用或与芳族胺组合使用。在一些实施例中，与非芳香族胺的量相比，芳香族胺的量可以是微量，或者在某些情况下，组合可以基本不含或不含芳香族胺。

[0142] 在一个实施例中，聚合物与聚醚芳族化合物反应。通常，聚醚芳族化合物将具有至少两个官能团，每个官能团能够与一元羧酸或其酯、或二元羧酸、酸酐或其酯、或它们的混合物反应。合适的聚醚芳族化合物包括但不限于以下：衍生自芳族胺化合物的聚醚芳族化合物。在一个实施例中，聚醚芳族化合物衍生自含有至少一个胺基基团的芳族化合物，并且其中聚醚能够与一元羧酸或其酯、或二元羧酸、酸酐或其酯反应。

[0143] 合适的聚醚芳族胺的实例包括具有以下结构的化合物：



[0145] 其中A表示芳族胺部分，其中醚基基团通过芳族部分上的至少一个胺基基团连接；R₁和R₆独立地为氢、烷基、烷芳基、芳烷基或芳基或它们的混合物；R₂、R₃、R₄和R₅独立地为氢或含有约1至约6个碳原子的烷基或它们的混合物；并且a和x独立地为约1至约50的整数。

[0146] 酰化聚合物可以与聚醚胺或聚醚多胺反应。典型的聚醚胺化合物含有至少一个醚单元，并且用至少一个胺部分进行链封端。聚醚多胺可以基于衍生自C₂-C₆环氧化物，例如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的聚合物。聚醚多胺的实例以Jeffamine®商标出售，并且可商

购自Hunstman Corporation。

[0147] 本公开的另一方面包括一种配制润滑剂的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0148] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约300Da至约50,000Da、或约2000Da至约50,000Da、或优选约2000Da至约25,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃。

[0149] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

[0150] 本公开的另一方面是一种配制润滑剂的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0151] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中该酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合。

[0152] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组。

[0153] 本公开的另一方面是一种配制润滑剂的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中润滑组合物具有通过ASTM D4683测量的小于3.5cP或小于3cP或小于2.5cP的高温高剪切 (HTHS)。

[0154] 本技术的进一步的方面涉及润滑机械装置的方法,例如通过向该装置供应本文所述的含有接枝共聚物粘度改进剂的润滑组合物。所述机械装置可以为(例如)内燃发动机、车载传动系统装置(如变速器或车轴)或非公路车辆。所述技术还可以用于工业应用,如工业液压。

[0155] 本公开的另一方面是一种由发动机油润滑的内燃发动机,其改善包含根据前述段落中任一段所述的发动机油。

[0156] 可以在内燃发动机内利用上述润滑组合物。发动机组件可以具有钢或铝的表面(通常是钢的表面),并且也可以例如涂覆有类金刚石碳(DLC)涂层。

[0157] 铝表面可以由铝合金构成,所述铝合金可以是共晶或超共晶铝合金(例如源自硅酸铝、氧化铝或其他陶瓷材料的合金)。在具有铝合金或铝复合材料的汽缸孔、汽缸块或活塞环上可以存在铝表面。

[0158] 内燃发动机可以装配有排放控制系统或涡轮增压器。排放控制系统的实例包括柴油机微粒过滤器(DPF)或采用选择性催化还原(SCR)的系统。

[0159] 用于内燃发动机的润滑剂组合物可以适合于任何发动机润滑剂,而不考虑硫、磷或硫酸化灰分(ASTM D-874)的含量。发动机油润滑剂的硫含量可为1重量%或更少、或0.8重量%或更少、或0.5重量%或更少、或0.3重量%或更少。在一个实施例中,硫含量可在0.001重量%至0.5重量%、或0.01重量%至0.3重量%的范围内。磷含量可为0.2重量%或更少、或0.12重量%或更少、或0.1重量%或更少、或0.085重量%或更少、或0.08重量%或

更少、或甚至0.06重量%或更少、0.055重量%或更少、或0.05重量%或更少。在一个实施例中,磷含量可以是100ppm至1000ppm,或200ppm至600ppm。总硫酸化灰分含量可为2重量%或更少、或1.5重量%或更少、或1.1重量%或更少、或1重量%或更少、或0.8重量%或更少、或0.5重量%或更少、或0.4重量%或更少。在一个实施例中,硫酸化灰分含量可以为0.05重量%至0.9重量%、或0.1重量%至0.2重量%或至0.45重量%。

[0160] 在一个实施例中,润滑组合物可以是发动机油,其中润滑组合物的特征可在于具有(i)0.5重量%或更少的硫含量、(ii)0.1重量%或更少的磷含量、(iii)1.5重量%或更少的硫酸化灰分含量或它们的组合中的至少一者。

[0161] 本公开的另一方面是一种配制发动机油的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0162] 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约300Da至约50,000Da、或约2000Da至约50,000Da、或优选约2000Da至约25,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,以及

[0163] 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的添加剂混合物满足或超过以下发动机油认证程序中的一者或多者的性能要求: ILSAC GF-5、ILSAC GF-6、API SN、dexos、CJ-4、ACEA-A1、ACEA-A2、ACEA-A3、ACEA-B1、ACEA-B2、ACEA-B3、ACEA-B4、ACEA-E1、ACEA-E2、ACEA-E3、ACEA-E4和PC-11。

[0164] 本公开的另一方面是一种配制发动机油的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0165] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中该酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合,

[0166] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的添加剂混合物满足或超过以下发动机油认证程序中的一者或多者的性能要求: ILSAC GF-5、ILSAC GF-6、API SN、dexos、CJ-4、ACEA-A1、ACEA-A2、ACEA-A3、ACEA-B1、ACEA-B2、ACEA-B3、ACEA-B4、ACEA-E1、ACEA-E2、ACEA-E3、ACEA-E4和PC-11。

[0167] 在一个方法实施例中,该方法可以包括通过向手动变速器供应如上所述的润滑剂组合物来润滑手动变速器。手动变速器可具有同步啮合,或在另一实施例中,手动变速器不具有同步啮合。同步啮合可以由铝、钢、青铜、钼、黄铜(烧结或非烧结)、呈纤维形式的碳、石墨材料(任选地与纤维素材料组合)或纤维素材料或酚系树脂构成。

[0168] 在另一方法实施例中,该方法可以包括通过将如上所述的润滑剂组合物供应至齿轮、齿轮箱或轴齿轮来润滑齿轮、齿轮箱或轴齿轮。

[0169] 在另一实施例中,该方法可以包括通过向自动变速器供应如上所述的润滑剂组合物来润滑自动变速器。自动变速器包含无级变速器(CVT)、无级变速器(IVT)、环形变速器、

连续滑动扭矩转换离合器 (CSTCC)、有级自动变速器和双离合器变速器 (DCT)。

[0170] 在又一方法实施例中,该方法可以包括通过供应如上所述的润滑剂组合物来润滑农用拖拉机变速器。润滑的农用拖拉机变速器通常具有湿式制动器、变速器、液压系统、最终传动系统、动力输出系统。这些部件通常由从共同的油槽供应的单一润滑剂润滑。变速器可以是手动变速器或自动变速器。

[0171] 本公开的另一面是一种用于配制齿轮油的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0172] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约300Da至约50,000Da、或约2000Da至约50,000Da、或优选约2000Da至约25,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,

[0173] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的添加剂混合物满足或超过以下API齿轮油类别中的一者或多者的性能要求:API GL-4、GL-5、MIL-L-2105D、MIL-PRF-2105E、MT-1和SAE标准J2360。

[0174] 本公开的另一面是一种用于配制齿轮油的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0175] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中该酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合,

[0176] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的添加剂混合物满足或超过以下发动机油认证程序中的一者或多者的性能要求:API GL-4、GL-5、MIL-L-2105D、MIL-PRF-2105E、MT-1和SAE标准J2360。

[0177] 本公开的另一面是一种配制自动变速器流体的工艺,该工艺包含将润滑粘度的油与添加剂混合物组合,其中

[0178] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约300Da至约50,000Da、或约2000Da至约50,000Da、或优选约2000Da至约25,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,

[0179] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的添加剂混合物满足或超过以下性能类别中的一者或多者的性能要求:DEXRON ULV、MERCON ULV、Mopar ATF+4、DEXRON III/MERCON、DEXRON VI/MERCON V、MERCON V-Most Ford、Mercury、Lincoln、Mazda B系列、2001-08 Mazda Tribute、MERCON LV、MERCON SP、Toyota ATF Type T-IV (T4) 和Toyota ATF WS。

[0180] 本公开的另一面是一种配制自动变速器流体的工艺,该工艺包含将润滑粘度的

油与添加剂混合物组合,其中

[0181] (a) 添加剂混合物包含聚合物表面活性剂化合物,该聚合物表面活性剂化合物为包含数均分子量为约500Da至约50,000Da的聚合物的酰化聚合物,并且包含具有8至30个碳原子的支链烯烃,并且其中该酰化聚合物进一步与胺或醇反应以形成酰胺、酰亚胺、酯或它们的组合,

[0182] (b) 一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂选自由消泡剂、抗磨剂、抗氧化剂、破乳剂、洗涤剂、分散剂、极压剂、摩擦改进剂、金属钝化剂、倾点降低剂、防锈剂和腐蚀抑制剂、粘度改进剂以及它们的组合组成的组,并且不改变添加剂混合物内添加剂的组合或其相对比例的添加剂混合物满足或超过以下性能类别中的一者或多者的性能要求:DEXRON ULV、MERCON ULV、Mopar ATF+4、DEXRON III/MERCON、DEXRON VI/MERCON V、MERCON V-Most Ford、Mercury、Lincoln、Mazda B系列、2001-08 Mazda Tribute、MERCON LV、MERCON SP、Toyota ATF Type T-IV (T4) 和Toyota ATF WS。

[0183] 配方添加剂:

[0184] 分散剂

[0185] 本文公开的组合物可进一步包括无灰分散剂。分散剂可以是琥珀酰亚胺分散剂、曼尼希 (Mannich) 分散剂、聚烯烃琥珀酸酯、酰胺或酯-酰胺或它们的混合物。在一个实施方案中,分散剂可以是硼酸化琥珀酰亚胺分散剂。在一个实施方案中,分散剂可以作为单一分散剂存在。在一个实施例中,分散剂可以作为两种或三种不同分散剂的混合物存在,其中至少一种可以是琥珀酰亚胺分散剂。

[0186] 琥珀酰亚胺分散剂可以是脂族多胺的衍生物,或其混合物。脂族多胺可以是诸如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或它们的混合物的脂族多胺。在一个实施例中,脂族多胺可以是亚乙基多胺。在一个实施例中,脂族多胺可以选自由以下组成的组:乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺蒸馏釜底部物 (still bottom) 以及它们的混合物。

[0187] 琥珀酰亚胺分散剂可以是芳族胺、芳族多胺或它们的混合物的衍生物。芳族胺可以是4-氨基二苯胺 (ADPA) (也称为N-苯基苯二胺)、ADPA的衍生物(如美国专利公开案2011/0306528和2010/0298185中所描述)、硝基苯胺、氨基咪唑、氨基咪唑啉酮、氨基嘧啶、4-(4-硝基苯基偶氮)苯胺或它们的组合。在一个实施方案中,分散剂是芳族胺的衍生物,其中所述芳族胺具有至少三个非连续芳族环。

[0188] 琥珀酰亚胺分散剂可以是聚醚胺或聚醚多胺的衍生物。典型的聚醚胺化合物含有至少一个醚单元,并且用至少一个胺部分进行链封端。聚醚多胺可以基于衍生自C₂-C₆环氧化物,例如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的聚合物。聚醚多胺的实例以Jeffamine®商标出售,并且可商购自Hunstman Corporation。

[0189] 分散剂可以是N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺。通常,衍生出聚异丁烯琥珀酸酐的聚异丁烯具有的数均分子量为350至5000、或550至3000、或750至2500。琥珀酰亚胺分散剂及其制备公开于例如美国专利3,172,892、3,219,666、3,316,177、3,340,281、3,351,552、3,381,022、3,433,744、3,444,170、3,467,668、3,501,405、3,542,680、3,576,743、3,632,511、4,234,435、Re 26,433和6,165,235、7,238,650以及欧洲专利0 355 895B1中。

[0190] 分散剂还可以由通过与各种试剂中的任何一种的反应的常规方法进行后处理。这些是硼化合物、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、环氧化物和磷化合物。

[0191] 可以使用选自由以下组成的组的多种试剂中的一种或多种来使分散剂硼酸化：多种形式的硼酸（包括偏硼酸（ HBO_2 ）、原硼酸（ H_3BO_3 ）和四硼酸（ $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ））、氧化硼、三氧化硼和烷基硼酸盐。在一个实施方案中，硼酸化剂为硼酸，其可以单独使用，也可以与其他硼酸化剂一起使用。制备硼酸化分散剂的方法在本领域内是已知的。可以以使得它们包含0.1重量%至2.5重量%的硼、或0.1重量%至2.0重量%的硼、或0.2至1.5重量%的硼、或0.3至1.0重量%的硼的方式来制备硼酸化分散剂。

[0192] 用于琥珀酰亚胺分散剂的合适的聚异丁烯可以包括由具有至少约50mol%，诸如约60mol%，并且特别地约70mol%至约90mol%或大于90mol%的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯或高反应性聚异丁烯形成的那些。合适的聚异丁烯可以包括用 BF_3 催化剂制备的那些。在一个实施例中，硼酸化分散剂衍生自数目平均分子量是350至3000道尔顿且乙烯基含量是至少50摩尔%或至少70摩尔%或至少90摩尔%的聚烯烃。

[0193] 分散剂可以经“烯”或“热”反应，通过所谓的“直接烷基化过程”从琥珀酸酐反应制备/获得/可获得。在由B.C.Trivedi和B.C.Culbertson编辑，并由Plenum Press于1982年出版的《马来酸酐 (Maleic Anhydride)》，第147-149页中概述了“烯”反应机理和一般反应条件。通过包含“烯”反应的工艺制备的分散剂可以是聚异丁烯二酰亚胺，其在少于50摩尔%或0至少于30摩尔%或0至少于20摩尔%或0摩尔%的分散剂分子上存在碳环。“烯”反应的反应温度可为180℃至低于300℃、或200℃至250℃、或200℃至220℃。

[0194] 分散剂也可以由氯辅助工艺获得，通常涉及狄尔斯-阿尔德反应 (Diels-Alder) 化学，从而形成碳环键。该方法是本领域技术人员已知的。氯辅助方法生产的分散剂可以在50摩尔%或更多、或60至100摩尔%的分散剂分子上存在有碳环的聚异丁烯琥珀酰亚胺。热和氯辅助方法两者更详细地描述于美国专利7,615,521第4-5栏以及制备实施例A和B中。

[0195] 分散剂可以单独使用或作为非硼酸化和硼酸化分散剂的混合物的部分使用。如果使用分散剂的混合物，则可以存在二至五种、或二至三种、或两种分散剂。

[0196] 聚烯烃分散剂可以包括选自由以下组成的组的含聚 α 烯烃 (PAO) 的分散剂：聚 α 烯烃琥珀酰亚胺、聚 α 烯烃琥珀酰胺、聚 α 烯烃酸酯、聚 α 烯烃噁唑啉、聚 α 烯烃咪唑啉、聚 α 烯烃琥珀酰胺咪唑啉以及它们的组合。

[0197] 可用作形成含PAO的分散剂的原料的聚 α 烯烃 (PAO) 是衍生自乙烯、丙烯和 α -烯烃的低聚或聚合的那些。合适的 α -烯烃包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯和1-十八碳烯。当商业制造PAO时，通常使用包含前述单体中的两种或更多种以及其他烃的混合物的原料。PAO可以采取二聚物、三聚物、四聚物、聚合物等的形式。

[0198] PAO可以与马来酸酐 (MA) 反应以形成聚 α 烯烃琥珀酸酐 (PAO-SA)，并且随后所述酸酐可以与多胺、氨基醇和醇/多元醇中的一种或多种反应以形成聚 α 烯烃琥珀酰亚胺、聚 α 烯烃琥珀酰胺、聚 α 烯烃琥珀酸酯、聚 α 烯烃噁唑啉、聚 α 烯烃咪唑啉、聚 α 烯烃-琥珀酰胺-咪唑啉以及它们的混合物。

[0199] 另一类无灰分散剂为曼尼希碱。这些是由较高分子量的、烷基取代的苯酚、亚烷基

多胺和醛(诸如甲醛)的缩合形成的材料,并且更详细地描述于美国专利3,634,515中。

[0200] 适用的含氮分散剂包含(a)醛、(b)多胺和(c)任选地取代的酚之间的曼尼希反应的产物。酚可以经取代以使得曼尼希产物的分子量小于7500。任选地,分子量可小于2000、小于1500、小于1300或例如小于1200、小于1100、小于1000。在一些实施方案中,曼尼希产物的分子量小于900、小于850或小于800、小于500或小于400。经取代的酚可以经芳香环上的至多4个基团取代。例如,其可以是三取代或二取代的酚。在一些实施方案中,酚可以是单取代酚。取代可以在一个或多个邻位和/或间位和/或对位为了形成曼尼希产物,醛与胺的摩尔比为4:1至1:1或2:1至1:1。醛与酚的摩尔比可以为至少0.75:1;优选地0.75比1至4:1,优选地1:1至4:1,更优选地1:1至2:1。为了形成优选的曼尼希产物,酚与胺的摩尔比优选地为至少1.5:1,更优选地至少1.6:1,更优选地至少1.7:1,例如至少1.8:1,优选地至少1.9:1。酚与胺的摩尔比可以是至多5:1;例如其可以是至多4:1或至多3.5:1。适当地,其至多3.25:1、至多3:1、至多2.5:1、至多2.3:1或至多2.1:1。

[0201] 在一个实施方案中,燃料组合物可包括季铵盐。季铵盐可包含(a)包含(i)至少一个叔氨基基团和(ii)数均分子量为100至5000、或250至4000、或100至4000、或100至2500或3000的烃基取代基的化合物;和(b)适于将(a)(i)的叔氨基基团转化成季氮的季铵化剂。这些季铵盐更全面地描述于2011年5月31日公布的美国专利第7,951,211号和2011年12月27日公布的美国专利第8,083,814号、2013年5月16日公布的美国专利第2013/0118062号、2012年1月12日公布的2012/0010112、2013年5月30日公布的2013/0133243、2008年5月15日公布的2008/0113890、和2011年9月15日公布的2011/0219674、2012年5月14日公布的US 2012/0149617、2013年8月29日公布的US 2013/0225463、2011年10月27日公布的US 2011/0258917、2011年12月29日公布的US 2011/0315107、2013年3月28日公布的US 2013/0074794、2012年10月11日公布的US 2012/0255512、2013年12月19日公布的US 2013/0333649、2013年5月16日公布的US 2013/0118062,以及2011年11月17日公布的国际申请WO 申请第2011/141731号、2011年8月11日公布的2011/095819、2013年2月7日公布的2013/017886、2013年5月16日公布的WO 2013/070503、2011年9月15日公布的WO 2011/110860、2013年2月7日公布的WO 2013/017889、2013年2月7日公布的WO 2013/017884中。

[0202] 在某些实施例中,用于制备另外的季铵化铵盐的季铵化剂可以是硫酸二烷基酯、烷基卤化物、烃基取代的碳酸酯、烃基环氧化物、羧酸盐、烷基酯或它们的混合物。在一些情况下,季铵化剂可以是烃基环氧化物。在一些情况下,季铵化剂可以是与酸结合的烃基环氧化物。在一些情况下,季铵化剂可以是水杨酸酯、草酸酯或对苯二甲酸酯。在实施例中,烃基环氧化物是醇官能化的环氧化物或C₄至C₁₄环氧化物。

[0203] 在一些实施例中,季铵化剂是多官能的,导致另外的季铵盐是偶联的季铵盐。

[0204] 发动机油:当存在时,另外的其它分散剂可以以组合物的0.01重量%至12重量%或0.1重量%至8重量%或0.5重量%至6重量%存在于组合物中。

[0205] 传动系统:当存在时,另外的其它分散剂可以以组合物的0.1重量%至10重量%或0.1重量%至8重量%或1重量%至6重量%或0重量%至5重量%存在于组合物中。

[0206] 含金属洗涤剂:

[0207] 本文公开的组合物可进一步包括含金属洗涤剂。含金属洗涤剂是本领域内众所周知的。它们一般由酸性有机底物的金属盐,尤其是碱金属和碱土金属盐组成。含金属洗涤剂

可以是中性的,即金属和底物的化学计量的盐,也称为中性皂或皂,或者是过碱性的。

[0208] 金属过碱性洗涤剂,或者称为过碱性洗涤剂、含金属的过碱性洗涤剂或超碱性盐,其特征在于,根据金属与特定的酸性有机化合物(即与金属反应的底物)的化学计量,金属含量超过了中和所必需的金属含量。过碱性洗涤剂可以包括以下中的一种或多种:不含硫的酚盐、含硫的酚盐、磺酸盐、水杨酸盐以及它们的混合物。

[0209] 过量金属的量常常以底物与金属比率表示。在现有技术以及本文中使用的术语“金属比率”用于定义过碱性盐中金属的总化学当量与盐中金属的化学当量的比率,根据已知的化学反应性以及两种反应物的化学计量,预期这是由将是过碱性的烃基取代的有机酸、烃基取代的苯酚或它们的混合物与碱性金属化合物之间的反应引起的。因此,在正盐或中性盐(即皂)中,金属比率是一,而在过碱性盐中,金属比率大于一,特别地大于1.3。过碱性金属洗涤剂可以具有5至30的金属比率,或7至22的金属比率,或至少11的金属比率。

[0210] 含金属洗涤剂还可以包括与混合表面活性剂体系形成的“杂合”洗涤剂,包括酚盐和/或磺酸盐组分,例如酚盐-水杨酸盐、磺酸盐-酚盐、磺酸盐-水杨酸盐、磺酸盐-酚盐-水杨酸盐,如例如在美国专利6,429,178;6,429,179;6,153,565;以及6,281,179中所述的。在例如使用杂合磺酸盐/酚盐洗涤剂的情况下,杂合洗涤剂将被视为相当于分别引入相同量的酚盐和磺酸盐皂的不同的酚盐和磺酸盐洗涤剂的量。过碱性酚盐与水杨酸盐通常具有的总碱值是180至450TBN。高碱性磺酸盐的总碱值典型地为250至600、或300至500。过碱性洗涤剂是本领域内已知的。

[0211] 烷基苯酚通常用作过碱性洗涤剂中的组成和/或构造单元(building block)。烷基苯酚可以用于制备酚盐、水杨酸盐、柳叶酸盐(salixarate)或水杨苷清洁剂或它们的混合物。合适的烷基苯酚可以包括对位取代的烃基苯酚。烃基可以是具有1至60个碳原子、8至40个碳原子、10至24个碳原子、12至20个碳原子或16至24个碳原子的直链或支链脂肪族基团。在一个实施方案中,烷基苯酚过碱性洗涤剂由不含或基本上不含(即,包含小于0.1重量%)对十二烷基苯酚的烷基苯酚或它们的混合物制备。在一个实施方案中,润滑组合物包含小于0.3重量%的烷基苯酚、小于0.1重量%的烷基苯酚或小于0.05重量%的烷基苯酚。

[0212] 过碱性含金属洗涤剂可以是碱金属或碱土金属盐。在一个实施方案中,过碱性洗涤剂可以是酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、沙柳酸盐和水杨酸盐的钠盐、钙盐、镁盐或它们的混合物。在一个实施方案中,过碱性洗涤剂是钙洗涤剂、镁洗涤剂或它们的混合物。在一个实施方案中,过碱性钙洗涤剂可以以向润滑组合物递送按重量计至少500ppm的钙且按重量计不大于3000ppm的钙,或按重量计至少1000ppm的钙,或按重量计至少2000ppm的钙,或按重量计不大于2500ppm的钙的量存在。在一个实施方案中,过碱性洗涤剂可以以向润滑组合物递送按重量计不大于500ppm的镁的量存在,或按重量计不大于330ppm,或按重量计不大于125ppm,或按重量计不大于45ppm。在一个实施方案中,润滑组合物基本上不含(即包含小于10ppm)由过碱性洗涤剂产生的镁。在一个实施方案中,过碱性洗涤剂可以以向润滑组合物递送按重量计至少200ppm的镁,或按重量计至少450ppm的镁,或按重量计至少700ppm的镁的量存在。在一个实施方案中,在润滑组合物中可以存在含钙和镁两者的洗涤剂。可以存在使得钙与镁的重量比率是10:1至1:10,或8:3至4:5,或1:1至1:3的钙和镁洗涤剂。在一个实施方案中,过碱性洗涤剂不含钠或基本上不含钠。

[0213] 在一个实施方案中,磺酸盐洗涤剂可以主要是具有的金属比率为至少8的直链烷

基苯磺酸盐洗涤剂,如美国专利公布2005/065045(并以US 7,407,919授权)第[0026]至[0037]段所述的。直链烷基苯磺酸盐洗涤剂可特别地用于辅助提高燃油经济性。直链烷基基团可以沿烷基基团的直链的任何位置附连至苯环,但是通常在直链的2位、3位或4位,并且在一些情况下,主要在2位,产生直链烷基苯磺酸盐洗涤剂。

[0214] 可以以至少两种不同的方式制备水杨酸盐洗涤剂和过碱性水杨酸盐洗涤剂。对烷基苯酚的羰基化(也称为羧基化)在包括美国专利8,399,388的许多参考文献中都有描述。羰基化后可以接着进行过碱化以形成过碱性水杨酸盐洗涤剂。合适的对烷基苯酚包括具有1至60个碳原子的直链和/或支链烷基基团的那些。也可以通过水杨酸的烷基化以及随后的过碱化来制备水杨酸盐洗涤剂,如在美国专利7,009,072中所述的。以这种方式制备的水杨酸盐洗涤剂可以由包含6至50个碳原子、10至30个碳原子或14至24个碳原子的直链和/或支链烷基化剂(通常是1-烯炔)制备。在一个实施方案中,过碱性洗涤剂是水杨酸盐洗涤剂。在一个实施方案中,水杨酸盐洗涤剂不含未反应的对烷基苯酚(即包含小于0.1重量%)。在一个实施方案中,通过水杨酸的烷基化来制备水杨酸盐洗涤剂。

[0215] 含金属过碱性洗涤剂可以以组合物的0.2wt%至15wt%、或0.3wt%至10wt%、或0.3wt%至8wt%、或0.4wt%至3wt%存在。例如,在重负荷柴油发动机中,洗涤剂可以以润滑组合物的2wt%至3wt%存在。对于客车发动机,洗涤剂可以以润滑组合物的0.2wt%至1wt%存在。

[0216] 发动机油:当存在时,含金属过碱性洗涤剂可以以组合物的0.01wt%至9wt%、或0.5wt%至8wt%、或1wt%至5wt%存在于组合物中。

[0217] 传动系统:在汽车齿轮油中,例如,洗涤剂可以以0.05至1wt%、或0.1至0.9wt%的量存在于润滑组合物中。在手动变速器流体中,例如,洗涤剂可以以至少0.1wt%、0.14wt%至4wt%、或0.2wt%至3.5wt%、或0.5wt%至3wt%、或1wt%至2wt%、或0.5wt%至4wt%、或0.6wt%至3.5wt%、或1wt%至3wt%、或至少1wt%,例如1.5wt%至2.8wt%的量存在于润滑组合物中。

[0218] 含金属洗涤剂向润滑组合物贡献硫酸化灰分。硫酸化灰分可以由ASTM D874测定。在一个实施方案中,润滑组合物包括向总组合物递送至少0.4重量%的硫酸化灰分的量的含金属洗涤剂。在另一个实施方案中,含金属洗涤剂以向润滑组合物递送至少0.6重量%的硫酸化灰分,或至少0.75重量%的硫酸化灰分,或甚至至少0.9重量%的硫酸化灰分的量存在。在一个实施方案中,含金属过碱性洗涤剂以向润滑组合物递送0.1重量%至0.8重量%的硫酸化灰分的量存在。

[0219] 除了灰分和TBN以外,过碱性洗涤剂还向润滑组合物贡献洗涤剂皂,也称为中性洗涤剂盐。皂是底物的金属盐,可以在润滑组合物中充当表面活性剂。在一个实施方案中,润滑组合物包括0.05重量%至1.5重量%的洗涤剂皂,或0.1重量%至0.9重量%的洗涤剂皂。在一个实施方案中,润滑组合物包含不大于0.5重量%的洗涤剂皂。过碱性洗涤剂可以具有的灰分:皂的重量比率为5:1至1:2.3,或3.5:1至1:2,或2.9:1至1:1:7。

[0220] 聚合物粘度改进剂:

[0221] 本文公开的组合物可进一步含有聚合物粘度改进剂、分散剂粘度改进剂或它们的组合。一般可以将分散剂粘度改进剂理解为类似于聚合物粘度改进剂那样的聚合物的官能化(即衍生化)形式。

[0222] 聚合物粘度改进剂可以是烯烃(共)聚合物、聚(甲基)丙烯酸酯(PMA)或它们的混合物。在一个实施例中,聚合粘度改进剂为烯烃(共)聚合物。

[0223] 烯烃聚合物可衍生自异丁烯或异戊二烯。在一个实施例中,烯烃聚合物由乙烯和在C3-C10 α -单烯烃范围内的更高级烯烃制备,例如烯烃聚合物可以由乙烯和丙烯制备。

[0224] 在一个实施例中,烯烃聚合物可以是以下的聚合物:15至80mol%的乙烯,例如30mol%至70mol%乙烯,和20至85mol%的C3至C10单烯烃,诸如丙烯,例如30至70mol%丙烯或更高级单烯烃。还可以使用烯烃共聚物的三元共聚物变体,并且其可含有最多达15mol%的非共轭二烯或三烯。非共轭二烯或三烯可以具有5至约14个碳原子。非共轭二烯或三烯单体的特征可以在于在结构中存在乙烯基基团,并且可以包括环状化合物和双环化合物。代表性二烯包括1,4-己二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,5-庚二烯和1,6-辛二烯。

[0225] 在一个实施例中,烯烃共聚物可以是乙烯、丙烯和丁烯的共聚物。可以通过聚合包含乙烯、丙烯和丁烯的单体的混合物来制备聚合物。这些聚合物可以被称为共聚物或三元共聚物。三元共聚物可包含约5mol%至约20mol%、或约5mol%至约10mol%的衍生自乙烯的结构单元;约60mol%至约90mol%、或约60mol%至约75mol%的衍生自丙烯的结构单元;以及约5mol%至约30mol%、或约15mol%至约30mol%的衍生自丁烯的结构单元。丁烯可包含任何异构体或它们的混合物,诸如正丁烯、异丁烯或它们的混合物。丁烯可包含丁烯-1。商业来源的丁烯可包含丁烯-1以及丁烯-2和丁二烯。丁烯可包含丁烯-1和异丁烯的混合物,其中丁烯-1与异丁烯的重量比率为约1:0.1或更小。丁烯可包含丁烯-1,并且不含或基本上不含异丁烯。

[0226] 在一个实施方案中,烯烃共聚物可以是乙烯和丁烯的共聚物。可以通过聚合包括乙烯和丁烯的单体的混合物来制备聚合物,其中单体组合物不含或基本上不含丙烯单体(即,包含小于1重量%的有意添加的单体)。共聚物可以包括30至50mol%的衍生自丁烯的结构单元;以及约50mol%至70mol%的衍生自乙烯的结构单元。丁烯可包含丁烯-1和异丁烯的混合物,其中丁烯-1与异丁烯的重量比率为约1:0.1或更小。丁烯可包含丁烯-1,并且不含或基本上不含异丁烯。

[0227] 有用的烯烃聚合物,尤其是乙烯- α -烯烃共聚物具有的数均分子量在4500至500,000,例如5000至100,000,或7500至60,000,或8000至45,000的范围内。

[0228] 官能化乙烯- α -烯烃共聚物的形成在本领域内是众所周知的,例如描述于美国专利US 7,790,661第2栏第48行至第10栏第38行中的那些。类似的官能化乙烯- α -烯烃共聚物的其他详细描述见于国际公开W02006/015130或美国专利4,863,623;6,107,257;6,107,258;6,117,825和US 7,790,661。在一个实施方案中,官能化乙烯- α -烯烃共聚物可以包括描述于美国专利4,863,623(参见第2栏第15行至第3栏第52行)或国际公开W02006/015130(参见第2页第[0008]段,以及制备性实施例描述于第[0065]至[0073]段)中的那些。

[0229] 在一个实施例中,润滑组合物可以包含不同于本公开的接枝共聚物粘度改进剂的另外的分散剂粘度改进剂(DVM)。DVM可以包括已经通过添加极性部分而改性的烯烃聚合物。

[0230] 通过添加极性部分对聚合物进行改性来官能化烯烃聚合物。在一种有用的实施方案中,官能化共聚物是接枝有酰化剂的烯烃聚合物的反应产物。在一个实施方案中,酰化剂

可以是烯属不饱和酰化剂。有用的酰化剂通常是具有至少一个烯键(在反应之前)和至少一个例如两个羧酸(或其酸酐)基团或通过氧化或水解可转换成所述羧基基团的极性基团的 α,β 不饱和化合物。酰化剂接枝到烯烃聚合物上以得到两个羧酸官能团。有用的酰化剂的实例包括马来酸酐、氯马来酸酐、衣康酸酐或其反应性等价物,例如相应的二羧酸,诸如马来酸、富马酸、肉桂酸、(甲基)丙烯酸、这些化合物的酯和这些化合物的酰氯。

[0231] 在一个实施方案中,官能化乙烯- α -烯烃共聚物包括接枝有进一步用烷基胺、羟基醇基团、氨基或羟基封端的聚醚化合物官能化的酰基基团的烯烃共聚物,以及它们的混合物。

[0232] 可以通过使烯烃共聚物(通常是乙烯- α -烯烃共聚物,诸如乙烯-丙烯共聚物)与酰化剂(通常是马来酸酐)以及具有伯或仲氨基基团的烷基胺反应来将胺官能团加到烯烃聚合物。在一个实施方案中,烷基胺可以选自芳族胺、脂肪族胺以及它们的混合物。

[0233] 在一个实施方案中,烷基胺组分可以包含至少一种含有至少一个能够与所述酰基缩合以提供侧基的氨基和至少一个包括至少一个氮、氧或硫原子的额外基团的芳族胺,其中所述芳族胺选自以下组成的组:(i)硝基取代的苯胺,(ii)包含通过以下连接的两个芳族部分的胺: $C(O)NR$ -基团、 $-C(O)O$ -基团、 $-O$ -基团、 $N=N$ -基团、或 $-SO_2$ -基团,其中R是氢或烷基,所述芳族部分中的一个带有所述可缩合氨基,(iii)氨基喹啉,(iv)氨基苯并咪唑,(v) N,N -二烷基苯二胺,(vi)氨基二苯胺(也是 N,N -苯二胺),和(vii)环取代的苯甲胺。

[0234] 在一个实施方案中,烷基胺组分可以包含至少一个含有至少一种能够与所述酰基缩合以提供侧基的氨基和至少一个包括至少一个氮、氧或硫原子的额外基团的脂肪族胺。合适的脂肪族胺包括多亚乙基多胺(例如四亚乙基五胺(TEPA)、三亚乙基四胺(TETA)、五亚乙基六胺(PEHA)和多胺底部残留物)、 N,N -二甲氨基丙胺(DMAPA)、 N - (氨基丙基)吗啉、 N,N -二异硬脂基氨基丙胺、乙醇胺,和其组合。

[0235] 在另一个实施方案中,添加到官能化乙烯- α -烯烃共聚物的极性部分可以衍生自羟基醇基,其含有至少一种能够与所述酰基缩合以提供侧基的羟基和至少一个包括至少一个氮、氧或硫原子的额外基团。可以通过使烯烃共聚物与酰化剂(通常为马来酸酐)以及羟基醇反应将醇官能团加到烯烃聚合物。羟基醇可以是多元醇化合物。合适的羟基多元醇包括乙二醇和丙二醇、三羟甲基丙烷(TMP)、季戊四醇以及它们的混合物。

[0236] 在另一个实施方案中,加到官能化乙烯- α -烯烃共聚物的极性部分可以是胺封端的聚醚化合物、羟基封端的聚醚化合物以及它们的混合物。羟基封端或胺封端的聚醚可以选自包括以下的组:聚乙二醇,聚丙二醇,包含衍生自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的一些组合的单元的一种或多种胺封端的聚醚化合物的混合物,或它们的一些组合。合适的聚醚化合物包括Synalox®品系的聚亚烷基二醇化合物、可从陶氏化学(Dow Chemical)获得的UCON™ OSP品系的聚醚化合物、可从亨斯迈获得的Jeffamine®品系的聚醚胺。

[0237] 在一个实施方案中,润滑组合物可以包括聚(甲基)丙烯酸酯聚合物粘度改进剂。本文所使用的术语“(甲基)丙烯酸酯”及其同源词意指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯,如将容易理解的。

[0238] 在一个实施例中,由包含具有不同长度的烷基基团的(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物来制备聚(甲基)丙烯酸酯聚合物。(甲基)丙烯酸酯单体可含有是直链或支链基团的烷基基团。烷基基团可含有1至24个碳原子,例如1至20个碳原子。

[0239] 本文所述的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物是由衍生自饱和醇的单体形成的,诸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-甲基戊酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸2-丁基辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸3-异丙基庚酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸5-甲基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸5-异丙基十七烷基酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸5-乙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸3-异丙基-十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯,衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,诸如(甲基)丙烯酸油基酯;以及(甲基)丙烯酸环烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸3-乙烯基-2-丁基环己酯或(甲基)丙烯酸冰片基酯。

[0240] 单体的其它实例包括具有长链醇衍生基团的(甲基)丙烯酸烷基酯,其可以例如通过(甲基)丙烯酸(通过直接酯化)或(甲基)丙烯酸甲酯(通过酯交换)与长链脂肪醇的反应获得,其中一般获得酯诸如(甲基)丙烯酸酯与具有各种链长度的醇基团的反应混合物。这些脂肪醇包括孟山都公司(Monsanto)的Oxo Alcohol® 7911、Oxo Alcohol® 7900和Oxo Alcohol® 1100;英国化学工业公司(ICI)的Alphanol® 79;康迪雅公司(Condea)(现为沙索(Sasol))的Nafol® 1620、Alfol® 610和Alfol® 810;乙基公司(Ethyl Corporation)的Epal® 610和Epal® 810;壳牌股份公司(Shell AG)的Linevol® 79、Linevol® 911和Dobanol® 25L;米兰奥古斯塔康迪雅公司(Condea Augusta, Milan)的Lial® 125;汉高公司(Henkel KGaA)(现为科宁(Cognis))的Dehydad®和Lorol®以及尤金柯尔曼(Ugine Kuhlmann)的Linopol® 7-11和Acropol® 91。

[0241] 在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯聚合物包含分散剂单体;分散剂单体包括可以与(甲基)丙烯酸酯单体共聚合并且含有除了(甲基)丙烯酸酯的羰基基团之外的一个或多个杂原子的那些单体。分散剂单体可以含有含氮基团、含氧基团,或它们的混合物。

[0242] 含氧化合物可以包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3,4-二羟丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2,5-二甲基-1,6-己二醇酯、(甲基)丙烯酸1,10-癸二醇酯、含羰基的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基甲酯、(甲基)丙烯酸恶唑烷基乙酯、N-(甲基丙烯酰氧基)甲酰胺、(甲基)丙烯酸丙酮酯、N-甲基丙烯酰基吗啉、N-甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰基-氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)-2-吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰基十五烷基)-2-吡咯烷酮、N-(3-甲基丙烯酰氧基-十七烷基)-2-吡咯烷酮;二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如1,4-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、2-丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯,或它们的混合物。

[0243] 含氮化合物可以是(甲基)丙烯酰胺或含氮(甲基)丙烯酸酯单体。合适的含氮化合物的实例包括N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基碳酰胺诸如N-乙烯基甲酰胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基羟基-乙酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷

酮、N-乙基己内酰胺、丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEMA)、二甲基氨基丁基丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯(DMAPMA)、二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺、二甲基-氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、二甲基氨基乙基丙烯酸酰胺或它们的混合物。

[0244] 分散剂单体可以(甲基)丙烯酸酯聚合物的单体组合物的最多达5mol%的量存在。在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯以聚合物组合物的0至5mol%、0.5至4mol%或0.8至3mol%的量存在。在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯不含或基本上不含分散剂单体。

[0245] 在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯包含嵌段共聚物或递变嵌段共聚物。嵌段共聚物由包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物形成,其中例如第一(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的离散嵌段连接到由第二(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合物的第二离散嵌段。虽然嵌段共聚物具有由在单体混合物中的单体形成的基本上离散嵌段,但是递变嵌段共聚物在一端可以由相对纯的第一单体构成,以及在另一端由相对纯的第二单体构成。递变嵌段共聚物的中间更多地是两种单体的梯度组合物。

[0246] 在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯聚合物(P)为嵌段或递变嵌段共聚物,其包含至少一个在润滑粘度的油中不溶或基本上不溶的聚合物嵌段(B₁)和在润滑粘度的油中可溶或基本上可溶的第二聚合物嵌段(B₂)。

[0247] 在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯聚合物可以具有选自直链、支链、超支链、交联、星形(也被称为“放射状”)或它们的组合的构造。星形或放射状是指多臂聚合物。这类聚合物包括包含3个或更多个臂或支链的含(甲基)丙烯酸酯的聚合物,在一些实施例中,其含有至少约20、或至少50或100或200或350或500或1000个碳原子。臂一般附接到充当“芯”或“偶合剂”的多价有机部分。多臂聚合物可以被称为放射状或星形聚合物,或甚至“梳状”聚合物,或另外具有多个如本文所描述的臂或支链的聚合物。

[0248] 无规、嵌段或其他形式的直链聚(甲基)丙烯酸酯可以具有1000至400,000道尔顿、1000至150,000道尔顿或15,000至100,000道尔顿的重量平均分子量(M_w)。在一个实施例中,聚(甲基)丙烯酸酯可以是具有M_w是5,000至40,000道尔顿或10,000至30,000道尔顿的直链嵌段共聚物。

[0249] 放射状、交联或星形共聚物可以衍生自具有如上文所述的分子量的直链无规或二嵌段共聚物。星形聚合物可以具有的重均分子量是10,000至1,500,000道尔顿,或40,000至1,000,000道尔顿,或300,000至850,000道尔顿。

[0250] 聚合物粘度改进剂和/或分散剂粘度改进剂可以以至多20重量%或60重量%或70重量%的浓度用于官能流体或润滑剂组合物中。可以使用0.1wt%至12wt%、或0.1wt%至4wt%、或0.2wt%至3wt%、或1wt%至12wt%、或3wt%至10wt%的浓度。

[0251] 润滑组合物可包含0.05重量%至2重量%、或0.08重量%至1.8重量%、或0.1重量%至1.2重量%的如本文所述的一种或多种聚合物粘度改进剂和/或分散剂粘度改进剂。

[0252] 发动机油:当存在时,一种或多种聚合物粘度改进剂和/或分散剂粘度改进剂可以以润滑剂组合物的0.001wt%至10wt%、或0wt%至5wt%、或0wt%至4wt%、或0.05wt%至2wt%、或0.2wt%至1.2wt%存在于组合物中。

[0253] 传动系统:当存在时,一种或多种聚合物粘度改进剂和/或分散剂粘度改进剂可以以组合物的0.1wt%至70wt%、或1wt%至60wt%、或0.1wt%至40wt%、或0.1wt%至15wt%、或15wt%至70wt%存在于组合物中。

[0254] 抗磨剂:

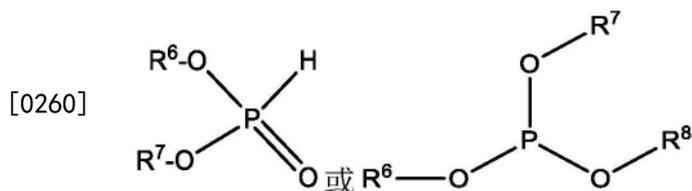
[0255] 根据本公开制备的组合物可任选地包含至少一种抗磨剂。适合用于本文中的适合的抗磨剂的实例包含: 钛化合物、酒石酸盐、酒石酰胺、磷化合物的油溶性胺盐、硫化烯烃、金属二烷基二硫代磷酸盐(如二烷基二硫代磷酸锌)、亚磷酸酯(如亚磷酸盐二丁酯)、磷酸酯、含硫代氨基甲酸酯的化合物(如硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯酰胺、硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶合硫代氨基甲酸酯以及双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物)。在一个实施方案中, 抗磨剂可以包括酒石酸盐或酒石酰亚胺, 如美国公开第2006/0079413、2006/0183647和2010/0081592号中所描述。酒石酸盐或酒石酰亚胺可以含有烷基酯基团, 其中在烷基上的碳原子总和至少为8。在一个实施例中, 抗磨剂可以包含柠檬酸盐, 如美国公开第20050198894号中所描述。

[0256] 在一个实施方案中, 组合物可进一步包含含磷抗磨剂。实例性含磷抗磨剂包括二烷基二硫代磷酸锌、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐和磷酸铵盐以及它们的混合物。

[0257] 本文所公开的组合物可以包含一个或多个油溶性钛化合物, 其可以充当抗磨剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂, 或具有这些功能中的超过一种功能。实例性油溶性钛化合物公开于美国专利第7,727,943号和美国公开第2006/0014651号中。实例性油溶性钛化合物包含钛(IV)醇盐, 例如异丙醇钛(IV)和2-乙基六氧化钛(IV)。这类醇盐可以由一元醇、邻位1,2-二醇、多元醇或它们的混合物形成。一元醇盐可具有2至16个或3至10个碳原子。在一个实施方案中, 钛化合物包括邻位1,2-二醇或多元醇的醇盐。1,2-邻二醇包含甘油的脂肪酸单酯, 其中脂肪酸可为例如油酸。其它实例性油溶性钛化合物包含钛羧酸盐, 例如新癸酸钛。

[0258] 当存在于组合物中时, 将油溶性钛化合物的量包含作为抗磨剂的一部分。

[0259] 在另一个实施方案中, 组合物可具有包含磷酸胺盐的抗磨添加剂。亚磷酸C2-C18(或C2至C8或C16-C18)二-或三-烷基酯或它们的混合物可由下式表示:



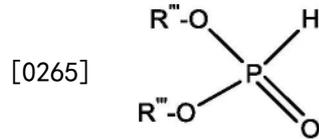
[0261] 其中R6、R7和R8中的至少一者可以是含有至少4个碳原子的烃基并且另一个可以是氢或烃基。在一个实施方案中, R6、R7和R8全部都是烃基。烃基可为烷基、环烷基、芳基、无环基或它们的混合物。在具有全部三个基团R6、R7和R8的式中, 化合物可以是经三烷基取代的亚磷酸酯, 即, R6、R7和R8全部都是烃基并且在一些实施方案中可以是烷基。通常, 亚磷酸二-或三-烷基酯包括亚磷酸二丁酯或亚磷酸油烯酯。

[0262] 含磷抗磨剂可以包括二烷基二硫代磷酸锌, 其为非离子磷化合物, 可以是亚磷酸烷基酯; (i) 非离子磷化合物, 它可以是亚磷酸烷基酯; 或 (ii) 磷化合物的胺盐, 或它们的混合物。

[0263] 在一个实施方案中, 本文公开的组合物不含二烷基二硫代磷酸锌。在一个实施方案中, 本文公开的润滑剂组合物包含二烷基二硫代磷酸锌。含磷化合物可以是非离子磷化合物。在一个实施方案中, 含磷化合物包括两种或更多种(可能多达四种)非离子磷化合物。通常, 非离子磷化合物可具有+3或+5的氧化。不同实施方案包括亚磷酸酯、磷酸酯或它们的

混合物。在一个实施方案中,含磷化合物包括非离子磷化合物(亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯)和磷酸或酯的胺盐。

[0264] 在一个实施方案中,含磷化合物包括非离子磷化合物(其为亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯)或它们的混合物。亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯包括由下式表示的那些:



[0266] 其中每个R''可以独立地为氢或具有4至6个碳原子,通常为4个碳原子的烷基,条件是至少一个R''基团是烷基。典型地,亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯包括亚磷酸二丁酯。

[0267] 亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯可递送由含磷化合物递送的磷总量的至少175ppm或至少200ppm。

[0268] 亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯可从含磷化合物中递送磷总量的至少45wt%、或50wt%至100wt%、或50wt%至90wt%、或60wt%至80wt%。

[0269] 含磷化合物可包含第二亚磷酸酯,其式与上文公开的式相似,除了R''可包含2至40、8至24或11至20个碳原子,条件是第二亚磷酸酯不是亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯。合适的烷基的实例包括丙基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、丙烯基、十二碳烯基、十四碳烯基、十六碳烯基或十八碳烯基。

[0270] 如本文所用,术语“烷(烯)基”旨在包括具有烷基和/或烯基的部分

[0271] 在一个实施方案中,含磷化合物包括亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯(通常为亚磷酸二丁酯)和亚磷酸 C_{12-18} 烷(烯)基氢酯和任选地磷酸的混合物。在不同实施方案中,磷酸存在或不存在。

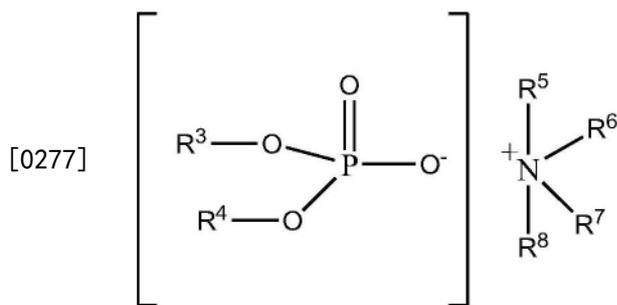
[0272] 在一个实施方案中,含磷化合物包括亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯(通常为亚磷酸二丁酯)和亚磷酸 C_{16-18} 烷(烯)基氢酯的混合物。亚磷酸烷(烯)基氢酯可以是亚磷酸烷基氢酯和亚磷酸烯基氢酯或亚磷酸烯基氢酯和亚磷酸烷基氢酯的混合物。在一个实施方案中,亚磷酸烷(烯)基氢酯可以是亚磷酸烯基氢酯和亚磷酸烷基氢酯以及任选地磷酸的混合物。磷酸可以存在或不存在。

[0273] 在一个实施方案中,含磷化合物包括亚磷酸 C_{4-6} 烷基酯(通常为亚磷酸二丁酯)和亚磷酸 C_{11-14} 烷(烯)基氢酯的混合物。亚磷酸烷(烯)基氢酯可以是亚磷酸烷基氢酯和亚磷酸烯基氢酯或亚磷酸烯基氢酯和亚磷酸烷基氢酯的混合物。在一个实施例中,烷(烯)基亚磷酸氢可以是烯基亚磷酸氢和烷基亚磷酸氢和任选的磷酸的混合物。

[0274] 在一个实施例中,含磷化合物包括 C_{4-6} 烷基亚磷酸酯(通常为亚磷酸二丁酯)和磷酸的混合物。一个实施方案中,润滑剂组合物包括包含含磷化合物和作为亚磷酸烷基酯的非离子磷化合物的包装。

[0275] 在一个实施方案中,组合物进一步包含如上所述的亚磷酸 C_{8-20} 烷基酯、或亚磷酸 C_{12-18} 烷基酯、或亚磷酸 C_{16-18} 烷基酯。

[0276] 在一个实施方案中,磷酸的胺盐可以衍生自磷酸盐的胺盐。磷酸的胺盐可以由下式表示:



[0278] 其中R³和R⁴可独立地为氢或通常含有4至40、或6至30、或6至18、或8至18个碳原子的烃,条件是至少一个为烃基基团;并且

[0279] R⁵、R⁶、R⁷和R⁸可以独立地为氢或烃基,条件是至少一个是烃基。

[0280] R³和/或R⁴的烃基可以是直链、支链或环状的。

[0281] R³和/或R⁴的烃基的实例包括直链或支链烷基,包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。

[0282] R³和/或R⁴的环状烃基的实例包括环戊基、环己基、环庚基、甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、甲基乙基环戊基、二乙基环戊基、甲基环庚基、二甲基环庚基、甲基乙基环庚基和二乙基环庚基。

[0283] 在一个实施方案中,磷酸盐可以是单烷基和二烷基磷酸酯的混合物的胺盐。单烷基和二烷基可以是直链或支链的。

[0284] 磷酸的胺盐可以衍生自胺,例如伯胺、仲胺、叔胺或它们的混合物。胺可以是脂族的、或环状的、芳族的或非芳族的,通常是脂族的。在一个实施方案中,胺包括脂族胺,例如脂族叔胺-伯胺。

[0285] 合适的伯胺的实例包括乙胺、丙胺、丁胺、2-乙基己胺、双-(2-乙基己基)胺、辛胺和十二胺,以及诸如正辛胺、正癸胺、正十二胺、正十四胺、正-十六胺、正十八胺和油胺的脂肪胺。其它有用的脂肪胺包括可商购的脂肪胺,如“Armeen®”胺(可购自伊利诺斯州芝加哥的阿克苏化学公司(Akzo Chemicals, Chicago, Illinois)的产品),如Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen S和Armeen SD,其中字母名称与脂肪基团(如椰油基、油基、牛脂或硬脂基)有关。

[0286] 适合的仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、甲基乙胺、乙基丁胺、N-甲基-1-氨基-环己烷、Armeen® 2C和乙基戊胺。仲胺可以是环胺,如哌啶、哌嗪和吗啉。

[0287] 叔胺的实例包括三正丁胺、三正辛胺、三-癸胺、三-月桂胺、三-十六烷胺和二甲基油胺(Armeen® DMOD)。

[0288] 在一个实施方案中,胺呈混合物形式。合适的胺混合物的实例包括(i)具有11至14个碳原子的叔烷基伯胺,(ii)具有14至18个碳原子的叔烷基伯胺,或(iii)具有18至22个碳原子的叔烷基伯胺碳原子。叔烷基伯胺的其它实例包括叔丁胺、叔己胺、叔辛胺(如1,1-二甲基己胺)、叔癸胺(如1,1-二甲基辛胺)、叔十二烷基胺、叔十四烷基胺、叔十六烷基胺、叔十八烷基胺、叔二十四烷基胺和叔二十八烷基胺。

[0289] 在一个实施方案中,合适的胺混合物是“Primene® 81R”或“Primene® JMT”。Primene® 81R和Primene® JMT(两者均由罗门哈斯(Rohm&Haas)生产和销售)分别为C11至C14叔烷基伯胺和C18至C22叔烷基伯胺的混合物。

[0290] 磷酸的胺盐可以如美国专利第6,468,946号中所述制备。第10栏第15至63行描述了通过磷化合物的反应形成的磷酸酯,随后与胺反应形成磷酸酯的胺盐。第10栏第64行至第12栏第23行描述了五氧化二磷与醇(具有4至13个碳原子)之间的反应的制备实例,随后与胺(通常为Primene®81-R)反应以形成磷酸酯的胺盐。

[0291] 当存在于润滑组合物中时,组合物可以包含至少0.01wt%、或至少0.1wt%、或至少0.5wt%的抗磨剂,并且在一些实施方案中,至多3wt%、至多1.5wt%、或至多0.9wt%的抗磨剂。

[0292] 抗氧化剂:

[0293] 根据本公开制备的组合物可包含至少一种至少一种抗氧化剂。本文中适用的示例性抗氧化剂包含酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂,如二芳基胺、烷基化二芳基胺、受阻酚以及它们的混合物。二芳基胺或烷基化二芳基胺可为苯基- α -萘胺(PANA)、烷基化二苯胺或烷基化苯基萘胺或它们的混合物。实例烷基化二苯胺包含二壬基二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺、二癸基二苯胺、癸基二苯胺以及它们的混合物。实例烷基化二芳基胺包含辛基、二辛基、壬基、二壬基、癸基和二癸基苯基萘胺。受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和/或叔丁基作为位阻基团。酚基可以进一步经烃基(例如直链或支链烷基)和/或与第二芳族基连接的桥接基团取代。适合的受阻酚抗氧化剂的实例包含2,6-二叔丁基酚、4-甲基-2,6-二叔丁基酚、4-乙基-2,6-二叔丁基酚、4-丙基-2,6-二叔丁基酚、4-丁基-2,6-二叔丁基酚和4-十二基-2,6-二叔丁基酚。在一个实施方案中,受阻酚抗氧化剂可以是酯,例如美国专利第6,559,105号中描述的那些酯。一种这类受阻酚酯以Irganox™L-135的形式出售,可购自汽巴(Ciba)。

[0294] 在一个实施方案中,组合物包含胺抗氧化剂。胺抗氧化剂可为苯基- α -萘胺(PANA)或经烃基取代的二苯胺,或它们的混合物。经烃基取代的二苯胺可包括单-或二-C₄至C₁₆-、或C₆至C₁₂-、或C₉-烷基二苯胺。例如,经烃基取代的二苯胺可为辛基二苯胺、或二辛基二苯胺、二壬基二苯胺,通常为二壬基二苯胺。

[0295] 组合物可以任选地包括至少一种已知的其它抗氧化剂,并且包括硫化烯烃、受阻酚、二硫代氨基甲酸铈以及它们的混合物。

[0296] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和/或叔丁基基团作为空间位阻基团。酚基通常另外经烃基和/或连接到第二芳族基团的桥接基团取代。适合的受阻酚抗氧化剂的实例包含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,受阻酚抗氧化剂可为酯,并且可包括例如来自汽巴(Ciba)的Irganox™L-135或3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸丁酯。

[0297] 抗氧化剂可以包括二芳基胺、烷基化二芳基胺、受阻酚、铈化合物(诸如二硫代氨基甲酸铈)、羟基硫醚、三甲基聚喹啉(例如1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉)或它们的混合物。

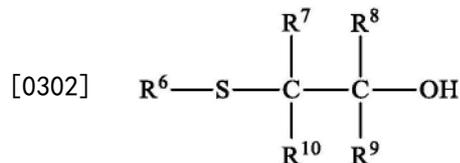
[0298] 二芳基胺或烷基化二芳基胺可为苯基- α -萘胺(PANA)、烷基化二苯胺或烷基化苯基萘胺或它们的混合物。烷基化二苯胺可以包括二壬基化二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯

胺、二辛基化二苯胺、二癸基化二苯胺、癸基二苯胺、苜基二苯胺以及它们的混合物。在一个实施方案中，二苯胺可以包含壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺或它们的混合物。在一个实施方案中，烷基化二苯胺可包括壬基二苯胺或二壬基二苯胺。烷基化二芳基胺可包括辛基、二辛基、壬基、二壬基、癸基或二癸基苯基萘胺。在一个实施方案中，用苯和叔丁基取代基烷基化二苯胺。

[0299] 受阻酚抗氧化剂通常包含仲丁基和/或叔丁基基团作为空间位阻基团。酚基可以进一步被烃基(通常为直链或支链烷基)和/或连接到第二芳香族基团的桥接基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的实例包括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，受阻酚抗氧化剂可以是酯，并且可以包括例如来自巴斯夫有限公司(BASF GmbH)的Irganox™L-135。合适的含酯受阻酚抗氧化剂化学物质的更详细描述可见于美国专利6,559,105中。

[0300] 可以用作抗氧化剂的二硫代氨基甲酸钼的实例包括以诸如以下商品名出售的市售材料:Molyvan 822®、Molyvan®A、Molyvan® 855(并且来自范德比尔特有限公司(R.T.Vanderbilt Co,Ltd.))以及Adeka Sakura-Lube™S100、S165、S600和S525或它们的混合物。可以用作抗氧化剂或抗磨剂的无灰分二硫代氨基甲酸盐是来自范德比尔特有限公司的Vanlube® 7723。

[0301] 抗氧化剂可以包括由下式表示的经取代的烃基单硫化物:



[0303] 其中R⁶可以是具有8至20个碳原子的饱和或不饱和支链或直链烷基;R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地是氢或含有1至3个碳原子的烷基。在一些实施方案中，经取代的烃基单硫化物包括正十二烷基-2-羟乙基硫化物、1-(叔十二烷基硫代)-2-丙醇或它们的组合。在一些实施方案中，经取代的烃基单硫化物是1-(叔十二烷基硫)-2-丙醇。

[0304] 如果存在，则抗氧化剂的量可以是润滑组合物的0.01wt%至5wt%或3wt%。

[0305] 当存在于润滑组合物时，组合物可以包含至少0.1wt%或至少0.5wt%、或至少1wt%的抗氧化剂，并且在一些实施方案中，至多3wt%、或至多2.75wt%、或至多2.5wt%的抗氧化剂。

[0306] 当存在时，胺抗氧化剂可以以组合物的0.2wt%至1.2wt%、或0.3wt%至1.0wt%、或0.4wt%至0.9wt%、或0.5wt%至0.8wt%存在于组合物诸如驱动系统组合物中。如果存在，那么受阻酚抗氧化剂可以以组合物的0.1wt%至1wt%、或0.2wt%至0.9wt%、或0.1wt%至0.4wt%、或0.4wt%至1.0wt%存在。

[0307] 润滑剂可以包括抗氧化剂或其混合物。抗氧化剂可以以组合物的0wt%至4.0wt%、或0.02wt%至3.0wt%、或0.03wt%至1.5wt%存在于工业组合物。

[0308] 极压剂:

[0309] 根据本公开制备的组合物可包含极压剂。在油中可溶的实例性极压剂包括含硫和含氯硫的EP剂、二巯基噻二唑或分散剂(通常为琥珀酰亚胺分散剂)的CS₂衍生物、氯化烃EP

剂和磷EP剂的衍生物。这类EP剂的实例包含氯化蜡；硫化烯烃(如硫化异丁烯)、经烷基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑和其寡聚物、有机硫化物和聚硫化物(如二苯甲基二硫化物)、双-(氯苯甲基)二硫化物、二丁基四硫化物、油酸的硫化甲酯、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(Diels-Alder adduct)；磷硫化的烃,如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物；磷酯,如亚磷酸二烃酯和亚磷酸三烃酯,例如亚磷酸二丁基酯、亚磷酸二庚基酯、亚磷酸二环己基酯、亚磷酸戊基苯基酯；亚磷酸二戊基苯基酯、亚磷酸十三烷基酯、亚磷酸二硬脂基酯和经聚丙烯取代的酚亚磷酸酯；金属硫代氨基甲酸盐,如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基酚二酸钡；烷基和二烷基磷酸的胺盐或衍生物,包含例如二烷基二硫代磷酸与环氧丙烷的反应产物的胺盐并且随后与 P_2O_5 进一步反应；以及它们的混合物。一些有用的极压剂描述于美国专利第3,197,405号中。

[0310] 当存在时,润滑组合物可以包含至少0.01wt%、或至少0.1wt%、或至少0.5wt%、或至少3wt%的极压剂,并且在一些实施方案中,至多6wt%、或至多3wt%、或至多1wt%的极压剂。

[0311] 传动系统:多硫化物极压剂通常向润滑组合物提供约0.5至约5重量%或约1至约3重量%的硫。

[0312] 泡沫抑制剂:

[0313] 根据本公开制备的组合物可包含泡沫抑制剂。可用于润滑剂组合物的泡沫抑制剂包括聚硅氧烷、丙烯酸乙酯与丙烯酸2-乙基己酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物；破乳剂,其包括氟化聚硅氧烷、磷酸三烷酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物。

[0314] 消泡剂,也称为泡沫抑制剂,是本领域中已知的,并且包括有机硅酮和非硅泡沫抑制剂。有机硅酮的实例包括二甲基硅酮和聚硅氧烷。非硅泡沫抑制剂的实例包含丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯的共聚物；丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯和乙酸乙烯酯的共聚物；聚醚；聚丙烯酸酯以及它们的混合物。用于燃料的特别有用的聚丙烯酸酯消泡剂是丙烯酸叔丁酯和丙烯酸3,3,5-三甲基己酯的共聚物以及丙烯酸叔丁酯、丙烯酸3,3,5-三甲基己酯和聚(乙二醇)丙烯酸酯的聚合物。在一些实施方案中,消泡剂是聚丙烯酸酯。非硅酮泡沫抑制剂的另一个实例包括聚丙烯酰胺。在一些实施方案中,聚丙烯酸酯可以是氟化聚丙烯酸酯。

[0315] 发动机油:当润滑组合物用于润滑火花点火式或压缩点火式发动机的曲轴箱时,本文公开的组合物可以包括0.05重量%至2重量%或0.1重量%至1.2重量%或0.2重量%至0.75重量%的量的消泡剂组分。

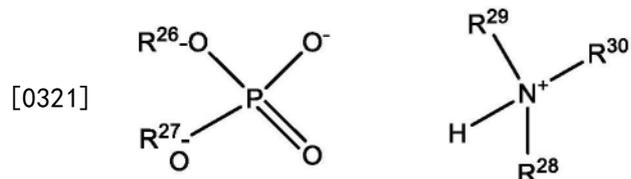
[0316] 传动系统:在一些实施例中,本文公开的组合物是用于传动系装置的润滑组合物,其可包括消泡剂组分,该消泡剂组分的量按不含油的总组合物计为至少50ppm、或至少100ppm、或50ppm至1000ppm、或约50ppm至约500ppm、或50ppm至450ppm或400ppm。

[0317] 腐蚀抑制剂/防锈剂/金属减活剂:

[0318] 根据本公开制备的组合物可包含腐蚀抑制剂。可适用于示例性组合物中的腐蚀抑制剂/金属减活剂包括脂肪胺、辛酸辛胺、十二烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸(如油酸)与多元胺的缩合产物、苯并三唑的衍生物(例如甲苯基三唑)、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑和2-烷基二硫代苯并噻唑。

[0319] 组合物还可包含防锈剂。合适的防锈剂包括烷基磷酸的烃基胺盐、二烷基二硫代磷酸的烃基胺盐、烃基芳基磺酸的烃基胺盐、脂肪酸或其酯、含氮羧酸的酯、磺酸铵、咪唑啉、与醇或醚反应的烷基化琥珀酸衍生物或它们的任何组合；或它们的混合物。

[0320] 适合的烷基磷酸的烃基胺盐可以由下式表示：



[0322] 其中 R^{26} 和 R^{27} 独立地是氢、烷基链或烃基，通常 R^{26} 和 R^{27} 中的至少一者是烃基。 R^{26} 和 R^{27} 含有4至30、或8至25、或10至20、或13至19个碳原子。 R^{28} 、 R^{29} 和 R^{30} 独立地是具有1至30、或4至24、或6至20、或10至16个碳原子的氢、烷基支链或直链烷基链。 R^{28} 、 R^{29} 和 R^{30} 独立地为氢、烷基分支链或直链烷基链，或 R^{28} 、 R^{29} 和 R^{30} 中的至少一者或两者为氢。

[0323] 适用于 R^{28} 、 R^{29} 和 R^{30} 的烷基的实例包括丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、正己基、仲己基、正辛基、2-乙基、己基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十八烯基、十九烷基、二十烷基或它们的混合物。

[0324] 在一个实施方案中，烷基磷酸的烃基胺盐为 C_{14} 至 C_{18} 烷基化磷酸与Primene®81R（由罗门哈斯生产和销售）的反应产物，所述Primene®81R为 C_{11} 至 C_{14} 叔烷基伯胺的混合物。

[0325] 二烷基二硫代磷酸的烃基胺盐可以包括防锈剂，如二烷基二硫代磷酸的烃基胺盐。这些可以是庚基或辛基或壬基二硫代磷酸与乙二胺、吗啉或Primene®81R或它们的混合物的反应产物。

[0326] 烃基芳基磺酸的烃基胺盐可包括二壬基萘磺酸的乙二胺盐。

[0327] 适合的脂肪酸或其酯的实例包含甘油单油酸酯和油酸。

[0328] 组合物可包含金属减活剂或其混合物。金属减活剂可以选自苯并三唑、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并噻唑或二巯基噻二唑的衍生物。此类衍生物的实例包括2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或其低聚物、经烃基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、经烃基硫取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或其低聚物。经烃基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的低聚物通常通过在2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑单元之间形成硫-硫键以形成两个或更多个所述的噻二唑单元的低聚物。适合的噻二唑化合物的实例包括以下中的至少一种：二巯基噻二唑、2,5-二巯基-[1,3,4]-噻二唑、3,5-二巯基-[1,2,4]-噻二唑、3,4-二巯基-[1,2,5]-噻二唑或4-5-二巯基-[1,2,3]-噻二唑。典型地，一般使用容易获得的材料，诸如2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或经烃基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或经烃基硫取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑。在不同实施方案中，烃基取代基上的碳原子数包括1至30个、2至25个、4至20个、6至16个或8至10个。2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑可以是2,5-二辛基二硫代-1,3,4-噻二唑或2,5-二壬基二硫代-1,3,4-噻二唑。金属减活剂也可以描述为腐蚀抑制剂。

[0329] 发动机油：防锈剂可以以润滑油组合物的0至2wt%、或0.05wt%至2wt%、0.1wt%至1.0wt%、0.2wt%至0.5wt%的范围存在于润滑组合物中。防锈剂可以单独使用或以其混合物形式使用。

[0330] 倾点下降剂：

[0331] 根据本公开制备的组合物可包含倾点下降剂。可用于示例性润滑组合物中的倾点下降剂包括聚 α -烯烃、马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

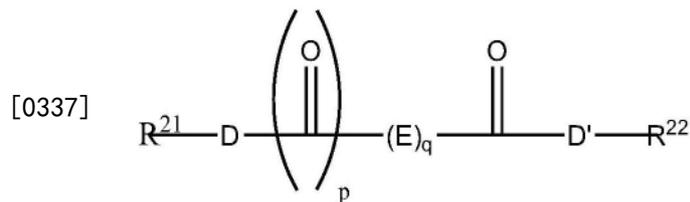
[0332] 倾点下降剂是本领域已知的并且包括马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯、聚甲基丙烯酸酯；聚丙烯酸酯；聚丙烯酰胺；卤化石蜡和芳香族化合物的缩合产物；羧酸乙烯酯聚合物；以及富马酸二烷基酯的三元共聚物、脂肪酸的乙烯基酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、烷基苯酚甲醛缩合树脂、烷基乙烯基醚以及它们的混合物。

[0333] 倾点下降剂可以以润滑油组合物的0.01wt%至2wt%、或0.05wt%至1wt%、或0.1wt%至0.6wt%的范围存在于润滑组合物中。倾点下降剂可以单独使用或以其混合物形式使用。

[0334] 摩擦改进剂：

[0335] 根据本公开制备的组合物可包含摩擦改进剂。可适用于示例性组合物中的摩擦改进剂包括脂肪酸衍生物，如胺、酯、环氧化物、脂肪咪唑啉、羧酸和聚亚烷基-多胺的缩合产物和烷基磷酸的胺盐。摩擦改进剂可为无灰分摩擦改进剂。这类摩擦改进剂是那些在ASTM D 874的条件下通常不产生任何硫酸化灰分的改进剂。如果添加剂并不将金属含量提供到润滑剂组合物，那么将其称作“不含金属”。如本文所用，关于摩擦改进剂的术语“脂肪烷基”或“脂肪”是指具有8到30个碳原子的碳链，通常为直碳链。

[0336] 在一个实施例中，无灰分摩擦改进剂可由下式表示：



[0338] 其中，D和D'独立地选自 $-O-$ 、 $>NH-$ 、 $>NR^{23}$ ，通过将D和D'基团结合在一起并在两个 $>C=O$ 基团之间形成 $R^{21}-N<$ 基团而形成的酰亚胺基团；E选自 $-R^{24}-O-R^{25}-$ 、 $>CH_2-$ 、 $>CHR^{26}$ 、 $>CR^{26}R^{27}$ 、 $>C(OH)(CO_2R^{22})$ 、 $C(CO_2R^{22})_2$ 和 $>CHOR^{28}$ ；其中 R^{24} 和 R^{25} 独立地选自 $>CH_2-$ 、 $>CHR^{26}$ 、 $>CR^{26}R^{27}$ 、 $>C(OH)(CO_2R^{22})$ 和 $>CHOR^{28}$ ；q为0到10，其条件是当q=1时，E不为 $>CH_2$ ，而当n=2时，两个Es都不是 $>CH_2$ ；p为0或1； R^{21} 独立地为氢或烃基，其通常含有1至150个碳原子，其条件是当 R^{21} 为氢时，p为0，且q大于或等于1； R^{22} 是通常含有1至150个碳原子的烃基； R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立地为烃基；并且 R^{28} 为氢或烃基，通常含有1至150个碳原子，或4至32个碳原子或8至24个碳原子。在某些实施例中，烃基 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 可以是直链或主要是直链烷基。

[0339] 在某些实施例中，无灰分摩擦改进剂为各种羟基-羧酸的脂肪酯、酰胺或酰亚胺，例如酒石酸、苹果酸乳酸、乙醇酸和杏仁酸。适合材料的实例包含酒石酸二(2-乙基己基)酯(即，酒石酸二(2-乙基己基)酯)、酒石酸二(C₈-C₁₀)酯、酒石酸二(C₁₂₋₁₅)酯、酒石酸二油酰酯、油酰基三酰胺和油酰基马来酰亚胺。

[0340] 在某些实施方案中，无灰分摩擦改进剂可选自胺的长链脂肪酸衍生物、脂肪酯、或脂肪环氧化物；脂肪咪唑啉，如羧酸和聚亚烷基-多胺的缩合产物；烷基磷酸的胺盐；酒石酸脂肪烷酯；脂肪烷基酒石酰亚胺；脂肪烷基酒石酰胺；脂肪磷酸酯；脂肪亚磷酸酯；硼酸化的磷脂、硼酸化脂肪环氧化物；甘油酯；硼酸化的甘油酯；脂肪胺；烷氧基化的脂肪胺；硼酸化

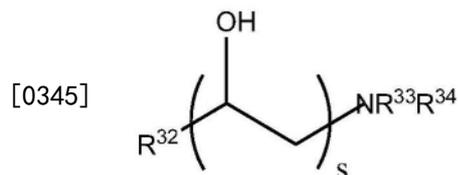
的烷氧基化脂肪胺；羟基和多羟基脂肪胺，其包含叔羟基脂肪胺；羟基烷基酰胺；脂肪酸的金属盐；水杨酸烷酯的金属盐；脂肪噁唑啉；脂肪乙氧基化醇；羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物；或脂肪羧酸与胍、氨基胍、脲或硫脲的反应产物及其盐。

[0341] 摩擦改进剂还可涵盖例如以下的物质：硫化脂肪化合物和烯烃、葵花油或多元醇和脂肪族羧酸的大豆油单酯。

[0342] 在另一个实施方案中，摩擦改进剂可为长链脂肪酸酯。在另一个实施方案中，长链脂肪酸酯可为单酯，并且在另一个实施方案中长链脂肪酸酯可为甘油三酯。

[0343] 钼化合物也被称为摩擦改进剂。示例性钼化合物不含二硫代氨基甲酸盐部分或配位体。

[0344] 含氮的钼材料包含钼-胺化合物，如美国专利第6,329,327号中所描述，以及由钼源、脂肪油和二胺的反应物制得的有机钼化合物，如美国专利第6,914,037号中所描述。其它钼化合物公开于美国公布第20080280795号中。钼胺化合物可通过使含有六价钼原子的化合物与由式 $\text{NR}^{29}\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 表示的伯胺、仲胺或叔胺反应来获得，其中 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 中的每一者独立地为氢或具有1至32个碳原子的烃基，并且其中 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 中的至少一者为具有4个或更多个碳原子或由下式表示的烃基：



[0346] 其中 R^{32} 表示具有10个或更多个碳原子的链烃基， s 为0或1， R^{33} 和/或 R^{34} 表示氢原子、烃基、烷醇或具有2至4个碳原子的烷基氨基，并且当 $s=0$ 时， R^{33} 和 R^{34} 都不是氢原子或烃基。

[0347] 合适的胺的具体实例包含单烷基(或烯基)胺，例如十四烷基胺、硬脂胺、油胺、牛脂烷基胺、硬化牛脂烷基胺和大豆油烷基胺；二烷基(或烯基)胺，例如N-十四烷基甲胺、N-十五烷基甲胺、N-十六烷基甲胺、N-硬脂基甲胺、N-油基甲胺、N-二十二烷基甲胺、N-牛脂烷基甲胺、N-硬化牛脂烷基甲胺、N-大豆油烷基甲胺、二十四烷基胺、二十五烷基胺、二十六烷基胺、二硬脂基胺、二油基胺、二十二烷基胺、双(2-己基癸基)胺、双(2-辛基十二烷基)胺、双(2-癸基十四烷基)胺、牛脂二烷基胺、硬化牛脂二烷基胺和大豆油二烷基胺、和三烷(烯)基胺，例如十四烷基二甲基胺、十六烷基二甲基胺、十八烷基二甲基胺、牛脂烷基二甲基胺、硬化牛脂烷基二甲基胺、大豆油烷基二甲基胺、二油基甲基胺、十三烷基胺、三硬脂基胺和三油基胺。适合的仲胺具有两个烷基(或烯基)基团，其具有14至18个碳原子。

[0348] 含有六价钼原子的化合物的实例包含三氧化钼或其水合物($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、钼酸(H_2MoO_4)、碱金属钼酸盐(Q_2MoO_4)，其中 Q 表示碱金属，如钠和钾、钼酸铵 $\{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 或七钼酸盐 $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 、 MoOCl_4 、 MoO_2Cl_2 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 等等。由于三氧化钼或其水合物、钼酸、碱金属钼酸盐和钼酸铵的可用性，其通常是适合的。在一个实施方案中，润滑组合物包括钼胺化合物。

[0349] 适用于本发明组合物使用的其它有机钼化合物可以是脂肪油、单烷基化亚烷基二胺和钼源的反应产物。这类材料一般在两个步骤中制备，涉及在高温下制备氨基酰胺/甘油酯混合物的第一步骤，以及涉及并入钼的第二步骤。

[0350] 可使用的脂肪油的实例包含棉籽油、花生油、椰子油、亚麻籽油、棕榈仁油、橄榄油、玉米油、棕榈油、蓖麻油、菜籽油(低或高芥酸)、大豆油、葵花油、鲑鱼油、沙丁鱼油和动物脂。这些脂肪油通常被称为脂肪酸的甘油酯、三酰甘油或甘油三酯。

[0351] 可以使用的一些单烷基化亚烷基二胺的实例包含甲基氨基丙胺、甲基氨基乙胺、丁基氨基丙胺、丁基氨基乙胺、辛基氨基丙胺、辛基氨基乙胺、十二烷基氨基丙基胺、十二烷基氨基乙胺、十六烷基氨基丙胺、十六烷基氨基乙胺、十八烷基氨基丙胺、十八烷基氨基乙胺、异丙基氧基丙基-1,3-二氨基丙烷和辛氧基丙基-1,3-二氨基丙烷。还可使用衍生自脂肪酸的单烷基化亚烷基二胺。实例包含N-椰油基烷基-1,3-丙二胺(Duomeen®C)、N-妥尔油烷基-1,3-丙二胺(Duomeen®T)和N-油基-1,3-丙二胺(Duomeen®O),所有均可购自阿克苏贝尔(Akzo Nobel)。

[0352] 用于并入到脂肪油/二胺络合物中的钼的来源一般为含氧的钼化合物,其类似于上文的那些,包含钼酸铵、钼酸钠、氧化钼以及它们的混合物。一种合适的钼源包括三氧化钼(MoO_3)。

[0353] 市售的含氮钼化合物包含例如可购自艾迪科(Adeka)的Sakuralube®710和可购自R.T.范德比尔特(Vanderbilt)的Molyvan®855。

[0354] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以通过羟烷基化合物与酰化剂或胺的缩合而形成。在美国专利申请60/725360(2005年10月11日提交,发明人Bartley、Lahiri、Baker和Tipton)的第8、19-21段中描述了羟烷基化合物的更详细描述。美国专利申请60/725360中公开的摩擦改进剂可以由式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 表示的酰胺,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为至少6个碳原子的烃基, R^3 为1至6个碳原子的羟烷基基团或通过所述羟烷基基团、通过其羟基基团与酰化剂缩合形成的基团。制备实施例在实施例1和2(第68和69段)中公开。在一个实施方案中,羟烷基化合物的酰胺通过乙醇酸(即羟基乙酸、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)与胺反应来制备。

[0355] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以由式 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6$ 表示的仲胺或叔胺,其中 R^4 和 R^5 各自独立地是具有至少6个碳原子的烷基并且 R^6 是氢、烃基、含羟基的烷基或含胺的烷基。在美国专利申请05/037897的第8段和第19至22段中描述了摩擦改进剂的更详细描述。

[0356] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以衍生自羧酸或其反应性等效物与氨基醇的反应,其中摩擦改进剂含有至少两个烃基,每个烃基含有至少6个碳原子。这种摩擦改进剂的实例包括异硬脂酸或烷基琥珀酸酐与三羟甲基氨基甲烷的反应产物。在国际公布W004/007652)第8和9至14段中公开了这种摩擦改进剂的更详细描述。

[0357] 摩擦改进剂包括脂肪胺、硼酸化甘油酯、脂肪酸酰胺、无硼酸化脂肪环氧化物、硼酸化脂肪环氧化物、烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、脂肪酸的金属盐、脂肪咪唑啉、烷基水杨酸金属盐(其也可被称作洗涤剂)、磺酸金属盐(其也可被称作洗涤剂)、羧酸或聚亚烷基多胺的缩合产物或羟烷基化合物的酰胺。

[0358] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括丙三醇的脂肪酸酯。最终产物可以是呈金属盐、酰胺、咪唑啉或它们的混合物的形式。脂肪酸可含有6至24个或8至18个碳原子。脂肪酸可以是支链或直链、饱和或不饱和的。合适的酸包括2-乙基己酸、癸酸、油酸、硬脂酸、异硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、亚油酸、月桂酸和亚麻酸,以及来自天然产品牛油、棕榈油、橄榄油、花生油、玉米油和牛蹄油的酸。在一个实施方案中,脂肪酸是油酸。当呈金属盐形式时,通常金属包括锌或钙;并且产物包括高浓度和非高浓度产物。实例是过碱性钙盐和

碱性油酸-锌盐复合物,其可由通式 Zn_4 油酸 $_6$ 表示。当呈酰胺形式时,缩合产物包括用氨或用伯胺或仲胺诸如二乙胺和二乙醇胺制备的那些。当呈咪唑啉形式时,酸与二胺或多胺诸如聚乙烯多胺的缩合产物。在一个实施例中,摩擦改进剂是具有C8至C24原子的脂肪酸与聚亚烷基多胺的缩合产物,特别是异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。

[0359] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括通过羟烷基化合物与酰化剂或胺缩合而形成的那些。在W0 2007/0044820第9和20-22段中描述了羟烷基化合物的更详细描述。W02007/044820中公开的摩擦改进剂可以由式 $R^{12}R^{13}N-C(O)R^{14}$ 表示的酰胺,其中 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地是至少6个碳原子的烷基,并且 R^{14} 是1至6个碳原子的羟烷基或由所述羟烷基通过其羟基与酰化剂缩合形成的基团。制备实施例在实施例1和2(W02007/044820的第72和73段)中公开。在一个实施方案中,羟烷基化合物的酰胺通过乙醇酸(即羟基乙酸、 $HO-CH_2-COOH$)与胺反应来制备。

[0360] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括二椰油烷基胺(或二椰油胺)与乙醇酸的反应产物。摩擦改进剂包括在W0 2008/014319的制备实施例1和2中制备的化合物。

[0361] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括烷氧基化醇。在美国专利申请2005/0101497的第19和20段中描述了合适的烷氧基化醇的详细描述。在美国专利5,641,732的第7栏第15行至第9栏第25行中也描述了烷氧基化胺。

[0362] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括如美国专利5,534,170的第37栏第19行至第39栏第38行中所定义的羟胺化合物。任选地,羟基胺包括硼酸化羟基胺,在美国专利5,534,170的第39栏第39行至第40栏第8行中描述了此类产物。

[0363] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括烷氧基化胺,例如衍生自1.8%EthomeenTMT-12和0.90%TomahTMPA-1的乙氧基化胺,如美国专利5,703,023的实施例E第28栏第30至46行中所述。其他合适的烷氧基化胺化合物包括以商标“ETHOMEEN”已知并可从阿克苏贝尔获得的商业烷氧基化脂肪胺。这些ETHOMEENTM材料的代表性实例是ETHOMEENTMC/12(双[2-羟乙基]-椰子胺);ETHOMEENTMC/20(聚氧乙烯[10]椰油胺);ETHOMEENTMS/12(双[2-羟乙基]豆胺);ETHOMEENTMT/12(双[2-羟乙基]-牛油-胺);ETHOMEENTMT/15(聚氧乙烯-[5]牛油胺);ETHOMEENTMO/12(双[2-羟乙基]油胺);ETHOMEENTM18/12(双[2-羟乙基]十八胺);和ETHOMEENTM18/25(聚氧乙烯[15]十八胺)。美国专利4,741,848中也描述了脂肪胺和乙氧基化脂肪胺

[0364] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括如美国专利5,750,476第8栏第40行至第9栏第28行中所述的多元醇酯。

[0365] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括如美国专利5,840,662第2栏第28行至第3栏第26行中所述的低效摩擦改进剂。美国专利5,840,662在第3栏第48行至第6栏第25行中进一步公开了制备低效摩擦改进剂的具体材料和方法。

[0366] 在一个实施方案中,摩擦改进剂包括异构化的经烯基取代的琥珀酸酐和多胺的反应产物,如美国专利5,840,663第2栏第18至43行中所述。美国专利5,840,663中描述的摩擦改进剂的具体实施方案在第3栏第23行至第4栏第35行中进一步公开。在美国专利5,840,663的第4栏第45行至第5栏第37行中进一步公开了制备实施例。

[0367] 在一个实施例中,摩擦改进剂包括由RhodiA以商标Duraphos[®]DMODP商业销售的磷酸烷基酯单酯或二酯。

[0368] 脂肪酸和多胺的缩合通常导致形成至少一种选自烃基酰胺、烃基咪唑啉以及它们的混合物的化合物。在一个实施方案中,缩合产物是烃基咪唑啉。在一个实施方案中,缩合产物是烃基酰胺。在一个实施方案中,缩合产物是烃基咪唑啉和烃基酰胺的混合物。通常,缩合产物是烃基咪唑啉和烃基酰胺的混合物。

[0369] 脂肪酸可以衍生自烃基羧酸。烃基可以是烷基、环烷基或芳基,尽管烷基是典型的,并且烃基可以是直链的或支链的。通常,脂肪酸包含8个或更多个、10个或更多个、13个或更多个或14个或更多个碳原子(包括羧基的碳)。通常,脂肪酸含有8至30个、12至24个或16至18个碳原子。其他合适的羧酸可包括具有2至4个羧基,通常为2个羧基的多元羧酸或羧酸或酸酐。多元羧酸可以包括琥珀酸和酸酐以及不饱和单羧酸与不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸和衣康酸)的狄尔斯-阿尔德反应产物。脂肪酸包括含有8至30个、10至26个或12至24个碳原子的脂肪单羧酸。

[0370] 合适的脂肪酸的实例可以包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十酸和妥尔油酸。在一个实施方案中,脂肪酸是硬脂酸,其可以单独使用或与其他脂肪酸组合使用。

[0371] 在一个实施方案中,一种或两种摩擦改进剂可以是含氮化合物,通常两种摩擦改进剂都是含氮化合物。

[0372] 在一个实施例中,摩擦改进剂之一是具有C8至C24原子的脂肪酸与聚亚烷基多胺的缩合产物,并且特别是异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。

[0373] 如本文所用,关于摩擦改进剂的术语“脂肪烷基”或“脂肪”是指具有8至22个碳原子的碳链,典型地直碳链。或者,脂肪烷基可以是单分支链烷基,其中分支典型地在β位置处单分支链烷基的实例包括2-乙基己基、2-丙基庚基或2-辛基十二烷基。

[0374] 合适的摩擦改进剂的实例包括胺、脂肪酯或脂肪环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪咪唑啉,诸如羧酸和聚亚烷基-多胺的缩合产物;烷基磷酸的胺盐;脂肪膦酸酯;脂肪亚磷酸酯;硼酸化磷脂、硼酸化脂肪环氧化物;甘油酯;硼酸化甘油酯;脂肪胺;烷氧化化脂肪胺;硼酸化的烷氧化化脂肪胺;羟基和多羟基脂肪胺;羟烷基酰胺;脂肪酸的金属盐;水杨酸烷基酯的金属盐;脂肪恶唑啉;脂肪乙氧基化醇;羧酸与聚亚烷基多胺的缩合产物;或脂肪酸与胍、氨基胍、脲或硫脲的反应产物和其盐。

[0375] 润滑剂中的无灰分摩擦改进剂的量可为0.1至3重量%(或0.12至1.2或0.15至0.8重量%)。材料还可单独或与其它添加剂以及少量的油一起以浓缩物形式存在。在浓缩物中,材料的量可以是以上浓缩量的两倍到十倍。

[0376] 含氮钼化合物可以以组合物的0.005至2wt%或组合物的0.01至1.3wt%或0.02至1.0wt%存在于润滑剂组合物中。钼化合物可以向润滑剂组合物提供0至1000ppm、或5至1000ppm、或10至750ppm、5ppm至300ppm,或20ppm至250ppm的钼。

[0377] 润滑剂组合物可包含摩擦改进剂,通常至少两种摩擦改进剂。有用的摩擦改进剂描述如下。在一个实施方案中,摩擦改进剂通常以0至4wt%、或0.1至4wt%、0.2至3wt%、0.3至3wt%、0.25至2.5wt%存在。在一个实施例中,存在摩擦改进剂,并且在替代实施例中,不存在摩擦改进剂。

[0378] 破乳剂:

[0379] 根据本公开制备的组合物可包含破乳剂。本文适用的破乳剂包含三烷基磷酸酯,

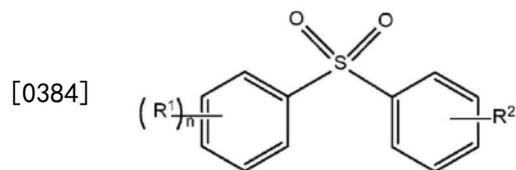
以及乙二醇、环氧乙烷、环氧丙烷以及它们的混合物的各种聚合物和共聚物。

[0380] 破乳剂是本领域已知的并且包含与环氧乙烷或经取代的环氧乙烷或它们的混合物连续反应的环氧丙烷、环氧乙烷、聚氧化烯醇、烷基胺、氨基醇、二胺或多胺的衍生物。破乳剂的实例包含聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物和其混合物。在一些实施例中,反乳化剂是聚醚。在一个实施例中,反乳化剂可以是烷氧基化的酚醛树脂共混物。这种共混物可包含具有4-壬基苯酚、环氧乙烷和环氧丙烷的甲醛聚合物和具有4-壬基苯酚环氧乙烷的甲醛聚合物。破乳剂可以以0.002wt%至0.012wt%存在于组合物中。

[0381] 密封膨胀剂:

[0382] 密封膨胀剂也可包含在根据本公开制备的组合物中。有用的密封膨胀剂包含环丁烯砜衍生物,例如Exxon Necton-37™ (FN 1380)和Exxon Mineral Seal Oil™ (FN 3200)。

[0383] 另一有用的密封溶胀剂是下式的取代磺酰二苯化合物:



[0385] 其中:n为0或1;

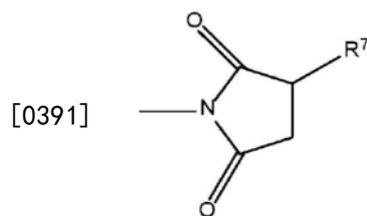
[0386] R^1 和 R^2 各自独立地为由 R^3 或 R^4_p -Y表示的基团;

[0387] R^3 为约4或约12至约20、约6至约18、约6至约14或约6至约8个碳原子的烃基基团;

[0388] R^4 为具有约1或2个碳原子的亚烷基基团;p为0或1;

[0389] -Y是-Z- R^5 ,其中-Z-选自-H-、-N(R^6)- (其中 R^6 为约6至约18个碳原子的烃基基团)、-N=CH--HC=N--O-C(O)-和-C(O)-O-,并且

[0390] R^5 为氢或约4或约12至约20、约6至约18、约6至约14或约6至约8个碳原子的脂族烃基基团;或-Y由下式表示:



[0392] 其中 R^7 是含有约8至约100、约12至约24、约8至约16、约14至约16或约40至约70个碳原子的烃基。

[0393] 在一些实施方案中,配制根据本发明方法制备的润滑剂以润滑机械装置。机械装置可以与汽车车辆例如像传动系统装置相关联。传动系统装置包括自动变速器、手动变速器、双离合变速器或车轴或差速器。

[0394] 不同实施方案中的传动系统装置润滑组合物可以具有如下表中所公开的组成:

	实施例 (wt%)			
	A	B	C	D
聚合物表面活性剂化合物	1 至 20	2 至 15	2 至 10	5 到 10
其他分散剂	1 至 4	0.1 至 10、2 至 7	0 至 5	1 至 6
极压剂	3 至 6	0 至 6	0 至 3	0 至 6
[0395] 过碱性洗涤剂	0 至 1	0.01 至 3、0.025 至 2	0.5 至 6	0.01 至 2
抗氧化剂	0 至 5	0.01 至 10 或 2	0 至 3	0 至 2
摩擦改进剂	0 至 5	0.01 至 5	0.1 至 1.5	0 至 5
粘度改进剂	0.1 至 70	0.1 至 15	1 至 60	0.1 至 70
任何其它性能添加剂	0 至 10	0 至 8 或 10	0 至 6	0 至 10
具有润滑粘度的油	余量达到 100%			

[0396] 脚注:上表中的粘度改进剂也可被认为是润滑粘度的油的替代物。

[0397] 列A可以表示汽车或车轴齿轮润滑剂。

[0398] 列B可以表示自动变速器润滑剂。

[0399] 列C可以表示非公路用润滑剂。

[0400] 列D可以表示手动变速器润滑剂。

[0401] 机械装置可以是内燃发动机,例如火花点火内燃发动机或压缩点火内燃发动机。

在不同实施方案中,发动机润滑剂组合物可以具有如下表中所公开的组成:

	实施例 (wt%)		
	A	B	C
聚合物表面活性剂化合物	0.1 至 5	0.25 至 4	0.5 至 2
腐蚀抑制剂	0.05 至 2	0.1 至 1	0.2 至 0.5
其它过碱性洗涤剂	0 至 9	0.5 至 8	1 至 5
其它分散剂粘度改进剂	0 至 5	0 至 4	0.05 至 2
[0402] 其他分散剂	0 至 12	0 至 8	0.5 至 6
抗氧化剂	0.1 至 13	0.1 至 10	0.5 至 5
抗磨剂	0.1 至 15	0.1 至 10	0.3 至 5
摩擦改进剂	0.01 至 6	0.05 至 4	0.1 至 2
粘度改进剂	0 至 10	0.5 至 8	1 至 6
任何其它性能添加剂	0 至 10	0 至 8	0 至 6
具有润滑粘度的油	余量达到 100%		

[0403] 本公开不限于本申请中描述的特定实施方案,其旨在作为各个方面的说明。如本领域技术人员显而易见的,可以在不脱离其精神和范围的情况下进行许多修改和变型。除了本文列举的那些之外,根据前述描述,在本公开的范围内的功能上等效的方法和组件对于本领域技术人员将是显而易见的。这样的修改和变型旨在落入所附权利要求的范围内。本公开仅由所附权利要求的内容以及这样的权利要求所赋予的等同物的全部范围来限制。应当理解,本公开不限于特定的方法、试剂、化合物或组合物,它们当然可以变化。还应理解,本文所用的术语仅出于描述特定实施方案的目的,而并不旨在进行限制。

[0404] 除非上下文另外明确指出,否则本文使用的单数形式“一个”、“一种”和“该/所述”包括复数引用。除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本领域普通技术人员通常理解的含义。本公开中的任何内容均不应解释为承认本公开中描述的实施例无权借助现有发明而早于这样的公开。本文使用的术语“包含”意指“包括但不限于”。

[0405] 尽管从“包括各种组件或步骤(解释为意指“包括但不限于”)”的角度描述了各种组合物、方法和装置,但是组合物、方法和装置也可以“基本上由各种组件和步骤组成”或“由各种组件和步骤组成”,并且这样的术语应当解释为定义了本质上封闭的成员组。

[0406] 关于本文基本上任何复数和/或单数术语的使用,本领域技术人员可以在适合于上下文和/或应用时将复数转换为单数和/或将单数转换为复数。为了清楚起见,可以在本文中明确地阐述各种单数/复数置换。

[0407] 本领域技术人员将理解,一般而言,本文中,且尤其是在所附权利要求(例如,所附权利要求的主体)中使用的术语一般旨在作为“开放”术语(例如,术语“包括(including)”应当解释为“包括但不限于”,术语“具有”应当解释为“具有至少”,术语“包括(include)”应当解释为“包括但不限于”,等)。本领域技术人员将进一步理解,如果引入的权利要求叙述中的特定数目是有意图的,则这样的意图将在权利要求中明确地叙述,并且在没有这样的叙述的情况下,不存在这种意图。举例来说,为了帮助理解,以下所附权利要求可含有使用引入性短语“至少一个”和“一个或多个”以引入权利要求叙述。然而,这样的短语的使用不应当被解释为暗示通过不定冠词“一个(a)”或“一个(an)”引入权利要求叙述限制了含有这样的引入的权利要求叙述的任何特定权利要求为仅含有一种这样的叙述的实施例,即使当该权利要求包括介绍性短语“一个或多个”或“至少一个”以及不定冠词诸如“一个(a)”或“一个(an)”时(例如,“一个(a)”和/或“一个(an)”应解释为意指“至少一个”或“一个或多个”);对于用于引入权利要求叙述的定冠词的使用也是如此。另外,即使明确叙述了引入的权利要求叙述的具体数目,本领域技术人员也将认识到,这样的叙述应被解释为意指至少所叙述的数目(例如,仅叙述“两个叙述”而没有其它修饰语,意指至少两个叙述,或两个或更多个叙述)。此外,在其中使用类似于“A、B和C等中的至少一者”的惯例的情况下,一般而言,这样的结构旨在为本领域技术人员将理解该惯例的意义(例如,“具有A、B和C中的至少一者的系统”将包括但不限于具有仅A、仅B、仅C、A和B一起、A和C一起、B和C一起、和/或A、B和C一起等的系统)。在其中使用类似于“A、B或C等中的至少一者”的惯例的情况下,一般而言,这样的结构旨在为本领域技术人员将理解该惯例的意义(例如,“具有A、B或C中的至少一者的系统”将包括但不限于具有仅A、仅B、仅C、A和B一起、A和C一起、B和C一起、和/或A、B和C一起等的系统)。本领域技术人员将进一步理解,无论是在说明书、权利要求书还是附图中,呈现两个或更多个替代术语的实际上任何析构词和/或短语都应理解为考虑包括这些术语之一、这两个术语中的一个或两者的可能性。举例来说,短语“A或B”将被理解为包括“A”或“B”或“A和B”的可能性。

[0408] 另外,在可以从马库什(Markush)组的角度来描述本公开的特征或方面的情况下,本领域技术人员将认识到,由此也从马库什组的任何单个成员或成员的子组的角度来描述本公开。

[0409] 如本领域技术人员将理解的,出于任何和全部目的,诸如从提供书面说明的角度,本文公开的全部范围还涵盖任何和全部可能的子范围及其子范围的组合。任何列出的范围都可以容易地识别为充分描述并且可以将相同范围分解为至少相等的一半,三分之一,四分之一,五分之一,十分之几等。作为非限制性示例,本文讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一,中三分之一和上三分之一,等等。本领域技术人员还将理解所有语言,例如“至多”、“至少”等包括所列举的数字并且是指可随后分解为上文讨论的子范围的范围。最

后,如本领域技术人员将理解的,范围包括每个单独的成员。因此,例如,具有1-3wt.%的组是指具有1、2或3wt.%的组。类似地,具有1-5wt.%的组是指具有1、2、3、4或5wt.%的组,依此类推,包括它们之间的所有点。

[0410] 如本文所用,术语“约”意指给定量的值在所陈述值的 $\pm 20\%$ 内。在其它实施例中,值在所陈述值的 $\pm 15\%$ 内。在其它实施例中,值在规定值的 $\pm 10\%$ 内。在其它实施例中,值在规定值的 $\pm 5\%$ 内。在其它实施例中,值在规定值的 $\pm 2.5\%$ 内。在其它实施例中,值在规定值的 $\pm 1\%$ 内。

[0411] 除非另有说明,否则本文所用的“重量%”是指基于组合物的总重量的重量%。

[0412] 实例

[0413] 用羧酸部分官能化并随后与胺反应制备支链烯烃共聚物的方法是公知的,并且已在上文中公开。下表提供了支链烯烃、聚合物和聚合物表面活性剂的说明性实例。

[0414] 支链烯烃

实例#	低级烯烃	支链烯烃中低级烯烃单元的目标#	加氢水平
1	异戊二烯	2至3	无
2	异戊二烯	3至4	无
3	异戊二烯	4至6	无
4	异戊二烯	2至3	部分*
5	异戊二烯	3至4	部分*
6	异戊二烯	4至6	部分*
7	3-甲基丁-1-烯	2至3	无
8	3-甲基丁-1-烯	4至6	无
9	2,7-二甲基辛-1,3,7-三烯	2至3	无
10	2,6-二甲基辛-1,3,7-三烯	2至3	部分*
11	3,7-二甲基辛-1,3,7-三烯	2至3	部分*
12	3,6-二甲基辛-1,3,7-三烯	2至3	无
13	2,7-二甲基辛-1-烯	2至3	无
14	2,7-二甲基辛-1-烯	2至3	无
15	2,6-二甲基辛-1-烯	2至3	无
16	3,6-二甲基辛-1-烯	2至3	无

[0416] *部分=将支链烯烃共聚物氢化使得支链聚烯烃具有每摩尔支链聚烯烃约1个烯烃。

[0417] 聚合物

实例#	支链聚烯烃	乙烯基单体	目标Mn	氢化**
A	实例1	----	500至750	否
B	实例1	苯乙烯	5000	是
C	实例3	苯乙烯	5000	是
D	实例3	----	2000	是
E	实例2	----	1000	否
F	实例1	1-十二碳烯	5000	是

G	实例1	1-十八碳烯	10000	否
H	实例3	1-己烯	25000	是
I	实例3	1-癸烯	500至750	否
J	α -法呢烯	-----	25000	是
K	α -法呢烯	1-己烯	25000	是
L	α -法呢烯	苯乙烯	25000	是
M	实例4	-----	1000	否
N	实例4	1-癸烯	5000	否
O	实例4	苯乙烯	5000	否
P	α -法呢烯	-----	1000	否
Q	α -法呢烯	1-己烯	5000	否
R	β -法呢烯	1-己烯	5000	是
S	β -法呢烯	苯乙烯	40000	是
T	β -法呢烯	-----	2000	是
U	β -法呢烯	1-癸烯		否
V	α -法呢烯/ β -法呢烯	-----	500至750	是
W	α -法呢烯	-----	2000	是
X	α -法呢烯/ β -法呢烯	1-十八碳烯	25000	否
Y	α -法呢烯/ β -法呢烯	苯乙烯	45000	是
Z	α -法呢烯/ β -法呢烯	-----	1000	否

[0419] **氢化使得聚合物不具有任何可测量的不饱和度。

[0420] 聚合物表面活性剂化合物

[0421]

实例#	聚合物	羧酸	官能化方法	COOH/1000Mn烯烃共聚物	胺	COOH/1°胺
PSC 1	A	MAA	热	0.5	-----	-----
PSC 2	A	MAA	自由基	0.5	DMAPA	1:1
PSC 3	A	MAA	自由基	0.5	DPDA	1:1
PSC 4	J	MAA	自由基	0.5	DPDA	1:1
PSC 5	T	MAA	自由基	1	DMAPA	1:1
PSC 6	L	MAA	自由基	0.5	DPDA	1:1
PSC 7	M	MAA	热	.5	DMAPA	1:1
PSC 8	M	MAA	自由基	0.25	APM	1:1
PSC 8	M	MAA	自由基	0.25	-----	1:1
PSC 9	R	MAA	自由基	.5	DMAPA	1:1
PSC 10	S	MAA	自由基	0.25	DMAPA	1:1
PSC 11	N	MAA	热	.5	APM	1:1
PSC 12	W	MAA	自由基	0.5	APM	1:1

[0422] DMAPA=二甲氨基丙胺

[0423] DPDA=N,N-二甲基苯二胺

[0424] APM=氨丙基吗啉

[0425] MAA=马来酸酐