



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1782047 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200510124300. 1

JP 1053784 A, 1998. 02. 24, 7 段, 13 段.

(22) 申请日 2005. 11. 30

US 5565528 A, 1996. 10. 15, 第 1 栏 6-18 行,  
19 栏中的实施例, 16 栏 32-41 行, 42-45 行.

(30) 优先权数据

04257400. 4 2004. 11. 30 EP

审查员 杨颖

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 S·阿罗史密斯 M·D·欧文

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10M 137/10(2006. 01)

C10M 129/50(2006. 01)

C10N 40/25(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003148895 A1, 2003. 08. 07, 摘要, 表 1  
和 3, 第 69 和 77 段.

EP 1439217 A1, 2004. 07. 21, 摘要, 46 段.

US 3401118 A, 1968. 09. 10, 第 1 栏 54 行至  
第 2 栏 16 行, 第 3 栏 18-21 行.

权利要求书 2 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

硫酸盐灰分含量不超过 1.0 质量%的润滑油组合物, 其含有: 较多量的润滑粘度油、较少量的水杨酸钙清净剂、提供至少 200ppm 镁的基于镁的清净剂、和碱性低分子量含氮分散剂, 该组合物在内燃机中可提供改进的头道环磨损保护作用。

1. 一种最大硫酸盐灰分含量为 1.0 质量%的润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:
  - (a) 较多量的润滑粘度油;
  - (b) 较少量的水杨酸钙清净剂;
  - (c) 其量为该润滑油组合物提供至少 200ppm 镁的过碱性镁清净剂;
  - (d) 较少量的源自数均分子量 (Mn) 不大于 1100 的具有聚烯基部分的不饱和烃的碱性低分子量含氮分散剂;
  - 和
  - (e) 源自数均分子量大于 1100 的具有聚烯基部分的不饱和烃的高分子量含氮分散剂。
2. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中所述水杨酸钙清净剂是至少一种 TBN 至少为 100 的过碱性水杨酸钙清净剂和至少一种 TBN 小于 100 的中性水杨酸钙清净剂的组合。
3. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述较少量的水杨酸钙清净剂为所述润滑油组合物提供 0.10 ~ 0.30 质量%的钙。
4. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述较少量的水杨酸钙清净剂为所述润滑油组合物提供 5 ~ 90%的总 TBN。
5. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述量的过碱性镁清净剂为所述润滑油组合物提供至少 200ppm 并且不超过 1250ppm 的镁。
6. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述量的过碱性镁清净剂为所述润滑油组合物提供 5 ~ 40%的总 TBN。
7. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述镁清净剂的 TBN 或者平均 TBN 为至少 100。
8. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述全部量的清净剂向该润滑油组合物中引入 0.35 ~ 1.0 质量%的硫酸盐灰分。
9. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述过碱性镁清净剂包括过碱性磺酸镁清净剂。
10. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述碱性含氮低分子量分散剂源自聚异丁烯。
11. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述碱性含氮低分子量分散剂的数均分子量为 300 ~ 1000。
12. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述碱性含氮低分子量分散剂的 TBN 为 20 ~ 100。
13. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述碱性含氮低分子量分散剂为所述润滑油组合物提供 5 ~ 25%的总 TBN。
14. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述碱性含氮低分子量分散剂存在的量为所述润滑油组合物提供 0.025 ~ 0.25 质量%的氮。
15. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述碱性含氮低分子量分散剂存在的量为所述润滑油组合物提供 20 ~ 60%的分散剂氮总量。
16. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中高分子量含氮分散剂的数均分子量为 1150-3000。
17. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中高分子量含氮分散剂源自聚异丁烯。
18. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述高分子量含氮分散剂存在的量为所

述润滑油组合物提供 0.05 ~ 0.20 质量%的氮。

19. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述高分子量含氮分散剂存在的量为所述润滑油组合物提供 35 ~ 80%的分散剂氮总量。

20. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中至少一种所述高分子量含氮分散剂源自末端亚乙烯基含量为至少 65%的高反应性聚异丁烯。

21. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中至少一种所述低分子量含氮分散剂源自末端亚乙烯基含量为至少 65%的高反应性聚异丁烯。

22. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其进一步包含较少量的一种或多种高分子量聚合物,该聚合物包括:(i) 氢化聚(单乙烯基芳族烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中氢化聚(单乙烯基芳族烃)部分占该共聚物的至少 20wt%;(ii) 含有烷基胺或芳基胺或者酰胺基团、含氮杂环基团或酯键的烯烃共聚物和 / 或 (iii) 具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物衍生物。

23. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其进一步包含通过与一元-或二元羧酸或其酸酐反应而官能化的长链烃。

24. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其进一步包含一定量的油溶性含硫钼化合物。

25. 根据权利要求 24 的润滑油组合物,其中所述含硫钼化合物选自油溶性的二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫代亚膦酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、钼硫化物及其混合物。

26. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其中所述润滑粘度油的饱和物含量至少为 90。

27. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其 Noack 挥发性小于 12 质量%。

28. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其磷含量为少于 800ppm。

29. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其进一步包含至少一种胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂或其组合。

30. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其硫含量不大于 0.3 质量%。

31. 根据权利要求 1 或 2 的润滑油组合物,其碱值 (BN) 为 10 ~ 18。

32. 一种操作装有废气再循环系统的压缩点火式发动机的方法,该方法包括用根据任一项前述权利要求的润滑油组合物润滑所述发动机。

33. 根据权利要求 32 的方法,其中所述发动机是装有废气再循环系统的重型柴油机。

34. 根据权利要求 1 ~ 31 中任一项的润滑油组合物在内燃机中使得其通过针对头道环磨损性的 Mack T10 发动机实验的用途。

## 润滑油组合物

[0001] 本发明涉及润滑油组合物。更特别地,本发明涉及具有降低含量的硫酸盐灰分、磷和硫(低“SAPS”)的赋予装有废气再循环(EGR)系统的柴油机以改进润滑性能的润滑油组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 环境方面的关注已经促使人们不断地努力减少压缩点火式(柴油)内燃机的 $\text{NO}_x$ 排放量。用于减少柴油机的 $\text{NO}_x$ 排放量的最新技术被公知为废气再循环或者EGR。EGR通过将不可燃组分(废气)引入到被供入发动机燃烧室而即将进入的空气-燃料进料中来减少 $\text{NO}_x$ 排放量。这样可以降低最高燃烧温度和 $\text{NO}_x$ 产生量。除了EGR的简单稀释作用之外,还通过在其返回发动机之前冷却废气而实现甚至更大程度地减少 $\text{NO}_x$ 排放量。冷却器进料允许更好地填充气缸,并且因此获得改进的动力产生。另外,由于EGR组分的比热值比所述即将进入的空气和燃料混合物更高,因此EGR气体可进一步冷却该燃烧混合物,从而导致在固定的 $\text{NO}_x$ 产生水平下获得更大的动力产生和更好的燃料经济性。

[0004] 柴油燃料含有硫。即使“低硫”的柴油燃料也含有300~400ppm的硫。当所述燃料在发动机中燃烧时,所述硫会转化成 $\text{SO}_x$ 。另外,烃燃料燃烧的一种主要副产物是水蒸气。因此,所述废料流含有一定水平的 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 和水蒸气。过去,由于所述废气仍然保持非常热并且这些组分以分离的气态被排出,因此这些物质的存在不会构成问题。然而,当发动机装有EGR系统并且所述废气与冷却器进气混合以及再循环通过发动机时,所述水蒸气会冷凝并与 $\text{NO}_x$ 和 $\text{SO}_x$ 组分反应从而在EGR气流中形成硝酸和硫酸烟雾。当EGR料流在其返回发动机之前被冷却时,该现象进一步加剧。

[0005] 由于环境方面的考虑和为了确保与现代发动机组合使用的污染控制装置(例如三向催化转化器和颗粒捕集器)的相容性,因此伴随着压缩式EGR发动机的发展已不断地努力减少曲轴箱润滑油中硫酸盐灰分、磷和硫的含量。在欧洲,符合ACEA E6低SAPS规格的润滑油必须尤其通过“MackT10”发动机实验,该实验可测试具有高程度的冷却废气再循环的发动机的性能,以及所导致的增大程度的无机矿物酸的存在。

[0006] 已知水杨酸盐清净剂可提供与基于酚盐和磺酸盐的清净剂相比更优越的清净性。由于这种改进的清净性,水杨酸盐清净剂的使用可允许处理比率的降低和由清净剂带来的润滑油的金属含量的相应减少。因此,水杨酸盐清净剂已经用于帮助配制低SAPS润滑油组合物。已经知道,使用低碱值(中性)水杨酸盐清净剂和高碱值水杨酸盐清净剂(过碱性)的组合可使得配制者在最小灰分水平下准确地平衡清净性和酸中和能力。由于认为基于镁的清净剂可能是造成在对润滑油进行的许多工业标准实验中的某些性能缺陷(特别是加剧的令人讨厌的轻度磨损)的原因,因此最普遍使用的是水杨酸钙清净剂。

[0007] 在配制ACEA E6类的低SAPS润滑油中,由清净剂带来的灰分与由配方中含有灰分的抗磨剂带来的灰分相结合的量必须保持在规定的1.0质量%灰分含量极限以下。满足这种对灰分含量的严格限制和提供足够的清净性的需求会使得配制者降低过碱性清净剂的水平。然而,这种过碱性量的减少会降低润滑油贡献的酸中和能力。发现含有降低水平的过碱性清净剂的润滑油会在Mack T10实验中带来不可接受的头道活塞环重量损失(top-ring

weight loss)。在不希望受任何特定理论束缚的情况下,据认为这些性能问题是由于发动机活塞的头道环槽区域中的酸腐蚀造成的。

[0008] 因此,找到可以更好地在柴油发动机、特别是装有 EGR 系统的柴油发动机中发挥作用的低 SAPS 润滑油组合物将会是有利的。令人惊奇地,已经发现通过与水杨酸钙清净剂组合使用相对少量的基于镁的清净剂和低分子量的无灰含氮分散剂可以提供在柴油发动机、特别是装有 EGR 系统的柴油发动机中表现出优异性能的低 SAPS 润滑油组合物。

[0009] 发明概述

[0010] 根据本发明的第一方面,提供了一种硫酸盐灰分含量不超过 1.0 质量%的润滑油组合物,其包含较多量的润滑粘度油、较少量的水杨酸钙清净剂、为该润滑油组合物提供至少 200ppm 镁的基于镁的清净剂、和碱性低分子量含氮分散剂。

[0011] 具体而言,本发明提供了一种最大硫酸盐灰分含量为 1.0 质量%的润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:

[0012] (a) 较多量的润滑粘度油;

[0013] (b) 较少量的水杨酸钙清净剂;

[0014] (c) 其量为该润滑油组合物提供至少 200ppm 镁的过碱性镁清净剂;

[0015] (d) 较少量的源自数均分子量 (Mn) 不大于 1100 的具有聚烯基部分的不饱和烃的碱性低分子量含氮分散剂;和

[0016] (e) 源自数均分子量大于 1100 的具有聚烯基部分的不饱和烃的高分子量含氮分散剂。

[0017] 优选地,本发明的润滑油组合物中所述水杨酸钙清净剂是至少一种 TBN 至少为 100 的过碱性水杨酸钙清净剂和至少一种 TBN 小于 100 的中性水杨酸钙清净剂的组合。

[0018] 进一步优选地,本发明的润滑油组合物中至少一种所述高分子量含氮分散剂源自末端亚乙烯基含量为至少 65%的高反应性聚异丁烯。

[0019] 进一步优选地,本发明的润滑油组合物中所述润滑粘度油的饱和物含量至少为 90。

[0020] 根据本发明的第二方面,提供了一种如第一方面中所述的润滑油组合物,其中所述水杨酸钙清净剂是一种或多种过碱性水杨酸钙清净剂,或者是一种或多种过碱性水杨酸钙清净剂和一种或多种中性水杨酸钙清净剂的组合。

[0021] 根据本发明的第三方面,提供了一种如第一或第二方面中所述的润滑油组合物,其中所述低分子量分散剂源自不饱和烃,例如数均分子量为约 300 至约 1100 的烯烃聚合物如聚异丁烯,该低分子量分散剂的 TBN 为约 25 ~ 约 100。

[0022] 根据本发明的第四方面,提供了一种如第一、第二或第三方面中所述的润滑油组合物,其进一步包含高分子量的无灰含氮分散剂,该分散剂源自不饱和烃,例如数均分子量为大于 1100 至约 3000 的烯烃聚合物如聚异丁烯。

[0023] 根据本发明的第五方面,提供了一种如前述方面中任一项所述的润滑油组合物,其中所述低分子量分散剂为该润滑油组合物提供约 0.025 ~ 约 0.25 质量%的氮。

[0024] 根据本发明的第六方面,提供了一种如前述方面中任一项所述的润滑油组合物,其中所述分散剂总共为该润滑油组合物提供约 0.10 ~ 约 0.35 质量%、例如约 0.125 ~ 约 0.25 质量%、最优选约 0.15 ~ 约 0.20 质量%的氮。

[0025] 根据本发明的第七方面,提供了一种如第一、第二或第三方面中所述的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物的硫含量不超过 0.4 质量%,优选不超过 0.3 质量%。

[0026] 根据本发明的第八方面,提供了一种操作装有废气再循环系统的柴油发动机的方法,该方法包括用第一至第九方面的润滑油组合物润滑所述发动机。

[0027] 将参照以下的详细说明来理解本发明的其他和另外的目的、优点和特征。

[0028] 发明详述

[0029] 可用于实施本发明的润滑粘度油的粘度可以在轻馏分矿物油到重润滑油例如汽油发动机油、矿物润滑油和重型柴油的范围内变化。通常,该油在 100°C 下测量的粘度为约  $2\text{mm}^2/\text{秒}$  (厘沓) ~ 约  $40\text{mm}^2/\text{秒}$ , 尤其为约  $3\text{mm}^2/\text{秒}$  ~  $20\text{mm}^2/\text{秒}$ , 最优选为约  $4\text{mm}^2/\text{秒}$  ~ 约  $10\text{mm}^2/\text{秒}$ 。

[0030] 天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油);煤油以及链烷类、环烷类和混合的链烷-环烷类的加氢精制的、经溶剂处理或者经酸处理的矿物油。源自煤或页岩的润滑粘度油也可用作基础油。

[0031] 合成的润滑油包括烃油和卤素取代的烃油,例如聚合和互聚的烯烃(如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化的聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯));烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯);多聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化多聚酚);以及烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫醚及其衍生物、类似物和同系物。

[0032] 其中羟端基已经通过酯化、醚化等被改性的氧化烯烃聚合物和互聚物及其衍生物构成了另一类已知的合成润滑油。这些例举为通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合而制备的聚氧化烯聚合物,和聚氧化烯聚合物的烷基醚和芳基醚(例如分子量为 1000 的甲基聚异丙二醇醚或者分子量为 1000 ~ 1500 的聚乙二醇的二苯醚);以及其单羧酸酯和多羧酸酯,例如四甘醇的乙酸酯、混合的  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$  脂肪酸酯和  $\text{C}_{13}$  含氧酸二酯。

[0033] 另一类合适的合成润滑油包括包括二元羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸)与多种醇(例如丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇)的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、二(2-乙基己基)癸二酸酯、富马酸二-正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(二十烷基)酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯,和通过 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四甘醇和 2 摩尔 2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0034] 可用作合成油的酯还包括由  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  一元羧酸和多元醇以及多元醇酯例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二聚季戊四醇和三聚季戊四醇制得的那些。

[0035] 基于硅的油例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或者聚芳氧基硅油和硅酸酯油构成了另一类可用的合成润滑油;这些油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四-(2-乙基己基)酯、硅酸四-(4-甲基-2-乙基己基)酯、硅酸四-(对-叔丁基苯基)酯、六-(4-甲基-2-乙基己基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其他合成润滑油包括含磷的酸的液态酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸的二乙酯)和聚合的四氢呋喃。

[0036] 所述润滑粘度油可以包括 I 类、II 类、III 类、IV 类或 V 类基础料或者前述基础料

的基础油共混物。优选地,所述润滑粘度油是 II 类、III 类、IV 类或 V 类基础料或其混合物,或者 I 类基础料和一种或多种 II 类、III 类、IV 类或 V 类基础料的混合物。所述基础料或者基础料共混物的饱和物含量优选为至少 65%,更优选为至少 75%,例如至少 85%。优选地,所述基础料或者基础料共混物是 III 类或更高级的基础料或其混合物,或者 II 类基础料和 III 类或更高级的基础料或其混合物的混合物。最优选地,所述基础料或者基础料共混物的饱和物含量大于 90%。优选地,所述油或油共混物具有小于 1 质量%、优选小于 0.6 质量%、最优选小于 0.4 质量%、例如小于 0.3 质量%的硫含量。

[0037] 优选地,通过 Noack 实验 (ASTM D5880) 测量的油或油共混物的挥发性小于或等于 30 质量%,优选小于或等于 25 质量%,更优选小于或等于 20 质量%,最优选小于或等于 16 质量%。优选地,所述油或油共混物的粘度指数 (VI) 为至少 85,优选为至少 100,最优选约 105 ~ 140。

[0038] 本发明中的基础料和基础油的定义与在美国石油协会 (API) 的出版物“发动机油授权与认证体系”,工业服务部,第 14 版,1996 年 12 月,附录 1,1998 年 12 月中找到的那些相同。所述的出版物按照如下方式对基础料进行了分类:

[0039] a) 使用下表 1 中所述的测试方法, I 类基础料含有小于 90%的饱和物和 / 或大于 0.03%的硫,并且粘度指数大于或等于 80 且小于 120。

[0040] b) 使用下表 1 中所述的测试方法, II 类基础料含有大于或等于 90%的饱和物和小于或等于 0.03%的硫,并且粘度指数大于或等于 80 且小于 120。

[0041] c) 使用下表 1 中所述的测试方法, III 类基础料含有大于或等于 90%的饱和物和小于或等于 0.03%的硫,并且粘度指数大于或等于 120。

[0042] d) IV 类基础料为聚  $\alpha$ - 烯烃 (PAO)。

[0043] e) V 类基础料包括不包括在 I、II、III、IV 类中的所有其他基础料。

[0044] 表 1- 基础料的分析方法

[0045]

性能	测试方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

[0046] 含有金属的或者形成灰分的清净剂既充当清净剂以减少或者除去沉积物,又充当酸中和剂或者防锈剂,由此降低磨损和腐蚀并且延长发动机寿命。清净剂通常包含具有长疏水尾的极性头。该极性头包含酸性有机化合物的金属盐。这些盐可以含有大体上为化学计量量的金属,在这种情况下它们通常被描述为正盐或者中性盐,并且通常具有为 0 ~ 80

的总碱值或者 TBN(可通过 ASTM D2896 测量)。通过将过量的金属化合物(例如氧化物或者氢氧化物)与酸性气体(例如二氧化碳)反应可以引入大量的金属碱。所得的过碱性清净剂包含被中和的清净剂作为金属碱(例如碳酸盐)胶束的外层。这种过碱性清净剂的 TBN 可以为 150 或更大,并且通常具有为 250 ~ 450 或者更大的 TBN。

[0047] 可以使用的清净剂包括金属特别是碱金属或碱土金属(例如钡、钠、钾、锂、钙和镁)的油溶性的中性和过碱性的磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐以及其他油溶性羧酸盐。最常用的金属是钙和镁,其可以既存在于润滑油所用的清净剂中又存在于钙和 / 或镁与钠的混合物中。特别合适的金属清净剂是 TBN 为 20 ~ 450 的中性和过碱性的磺酸钙、TBN 为 50 ~ 450 的中性和过碱性的钙酚盐和硫化酚盐、以及 TBN 为 20 ~ 450 的中性和过碱性的水杨酸镁或水杨酸钙。可以组合使用清净剂,不论是过碱性的或中性的或者两者皆有。

[0048] 可以由通常通过将烷基取代的芳族烃(例如由石油的分馏或者通过芳族烃的烷基化获得的那些)磺化而得到的磺酸来制备磺酸盐。实例包括通过将苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或者它们的卤素衍生物例如氯苯、氯甲苯和氯萘烷基化而得到的那些。可以在催化剂存在下使用具有约 3 个至大于 70 个碳原子的烷基化试剂进行所述烷基化。所述烷芳基磺酸盐通常以每个烷基取代的芳族部分计含有约 9 个至约 80 个或者更多的碳原子,优选约 16 至约 60 个碳原子。

[0049] 所述油溶性的磺酸盐或烷芳基磺酸可以用所述金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、硫氢化物、硝酸盐、硼酸盐和醚来中和。考虑到最终制品所希望的 TBN 来选择金属化合物的量,但是通常为化学计量所需量的约 100 ~ 220 质量%(优选为至少 125 质量%)。

[0050] 通过与合适的金属化合物例如氧化物或氢氧化物反应而制得酚和硫化酚的金属盐,并且可以通过本领域公知的方法得到中性或过碱性的制品。可以通过以下方式制得硫化酚:将酚与硫或者含硫化合物例如硫化氢、一卤化硫或二卤化硫反应以形成通常为其中 2 个或更多个酚通过含硫桥桥接的化合物的混合物的制品。

[0051] 可以通过将芳族羧酸与合适的金属化合物例如氧化物或者氢氧化物反应而制得羧酸盐清净剂例如水杨酸盐,并且可以通过本领域公知的方法获得中性或过碱性的制品。所述芳族羧酸的芳族部分可以含有杂原子,例如氮和氧。优选地,该部分仅仅含有碳原子;更优选地该部分含有 6 个或者更多的碳原子;例如苯是一个优选的部分。所述芳族羧酸可以含有 1 个或多个芳族部分,例如 1 个或多个苯环,其为稠合的或者通过亚烷基桥连的。所述羧酸部分可以直接或间接地连接至该芳族部分上。优选地,所述羧酸基团直接连接到芳族部分的碳原子例如苯环的碳原子上。更优选地,所述芳族部分还含有第二官能团,例如羟基或者磺酸酯基团,其可以直接或间接地连接至所述芳族部分的碳原子上。

[0052] 芳族羧酸的优选实例是水杨酸和其硫化衍生物,例如烃基取代的水杨酸及其衍生物。用于将例如烃基取代的水杨酸硫化的方法是本领域技术人员已知的。水杨酸通常通过将酚盐羧化(例如通过 Kolbe-Schmitt 方法)而制得,并且在该情况下一般通常在稀释剂中以与未羧化的酚混合的形式获得。

[0053] 油溶性水杨酸中优选的取代基是烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中,烷基有利地含有 5 ~ 100、优选 9 ~ 30、尤其是 14 ~ 20 个碳原子。在多于 1 个烷基的情况下,所有



烷基中的碳原子平均数优选至少为 9 以确保足够的油溶性。

[0054] 通常可用于配制润滑油组合物的清净剂还包括以混合的表面活性剂体系所形成的“混杂型”清净剂,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,如未决的美国专利申请 No. 09/180,435 和 09/180,436 以及美国专利 No. 6,153,565 和 6,281,179 中所述的。

[0055] 本发明的润滑油组合物包含水杨酸钙清净剂,其包含至少一种过碱性水杨酸钙清净剂或者至少一种水杨酸钙清净剂和至少一种中性(TBN 低于 100)水杨酸钙清净剂的组合。优选地,水杨酸钙清净剂的用量使得可以为润滑油组合物提供以硫酸盐灰分(SASH)含量测定的约 0.10 ~ 约 0.30 质量%、例如约 0.15 ~ 约 0.25 质量%、更优选约 0.18 ~ 0.22 质量%的钙。优选地,水杨酸钙清净剂提供了源自清净剂的总 TBN 的约 5 ~ 约 90%,例如约 45 ~ 约 90%,更优选润滑油组合物的源自清净剂的总 TBN 的约 60 ~ 约 85%,例如约 70 ~ 80 约%。优选地,水杨酸钙清净剂提供了总 TBN 的约 25 ~ 约 55%,例如总 TBN 的约 30 ~ 约 50%,更优选润滑油组合物的总 TBN 的约 30 ~ 约 45%。

[0056] 本发明的润滑油组合物还包含至少一种基于镁的清净剂,其可以是水杨酸盐清净剂、磺酸盐清净剂、酚盐清净剂、混杂型混合的表面活性剂清净剂或其组合。优选地,所述镁清净剂不是水杨醇(saligenin)或者 salixarate 清净剂。优选地,镁清净剂存在的量使得可以为润滑油组合物提供以硫酸盐灰分(SASH)含量测定的大于 0.02 质量%(200ppm)、例如大于 0.03 质量%(400ppm)的镁。优选地,镁清净剂存在的量使得可以为润滑油组合物提供以硫酸盐灰分(SASH)含量测定的不超过 0.125 质量%(1250ppm)的镁,例如约 300 ~ 约 1000、更优选约 400 ~ 700ppm 的镁。优选地,所述镁清净剂的 TBN 或者镁清净剂的平均 TBN 至少为 100,优选至少为 300,例如约 300 ~ 550,更优选至少为 400,例如约 400 ~ 约 550。优选地,镁清净剂提供了源自清净剂的总 TBN 的约 10 ~ 约 55%,例如约 15 ~ 约 40%,更优选润滑油组合物的源自清净剂的总 TBN 的约 18 ~ 约 25%。优选地,镁清净剂提供了总 TBN 的约 5 ~ 约 40%,例如约 7.5 ~ 约 30%,更优选润滑油组合物的总 TBN 的约 10 ~ 约 20%。

[0057] 优选地,清净剂的总用量使得可以为润滑油组合物提供约 0.35 ~ 约 1.0 质量%、例如约 0.5 ~ 约 0.9 质量%、更优选约 0.6 ~ 约 0.85 质量%的硫酸盐灰分(SASH)。优选地,该润滑油组合物源自清净剂的总 TBN 贡献值为约 6 ~ 约 10,例如约 6.5 ~ 约 9,更优选约 7 ~ 约 8。

[0058] 传统上,在所开发用于这种类型的润滑油组合物中,清净剂占配制用于重型柴油发动机的润滑油组合物的约 0.5 ~ 约 10 质量%、优选约 2.5 ~ 约 7.5 质量%、最优选约 4 ~ 约 6.5 质量%。

[0059] 分散剂通常被用于保持在使用期间由氧化作用产生的不溶于油的物料处于悬浮状态,由此防止金属部件上的油泥絮凝和沉淀或者沉积。含氮无灰(不含金属)分散剂是碱性的,并且可对其中加入该分散剂的润滑油组合物的 TBN 作出贡献,而不需要引入附加的硫酸盐灰分。当用作 TBN 的无灰源时,优选低分子量含氮清净剂(源自数均分子量(Mn)小于或等于 1100 的聚合物主链)。由于分散剂的准确分子量范围取决于许多参数,包括用于得到分散剂的聚合物类型、官能团的数目和所采用的亲核基团的类型,因此分散剂的分子量通常根据聚烯基部分的分子量来表示。低分子量无灰分散剂可提供以每单位质量计的最大 TBN,因此可在最小的添加剂处理比率下提供所希望的 TBN 贡献值。

[0060] 可用于本发明的低分子量分散剂包括已知当被加入润滑油中时可有效地减少用于汽油和柴油发动机时的沉积物形成的含氮无灰（不含金属）分散剂的范畴，并且包含具有能够与待分散颗粒相关联的官能团的油溶性聚合物长链主链。一般而言，该分散剂具有连接到所述聚合物主链上（通常通过桥连基团）的胺、胺-醇或酰胺极性部分。所述无灰分散剂可以例如选自：长链烃的硫代羧酸酯衍生物；具有直接连接于其上的多聚胺部分的长链脂族烃；和通过将长链取代的酚与甲醛和聚亚烷基多胺缩合形成的曼尼希缩合产物；长链烃取代的一元羧酸和多元羧酸或其酸酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉。

[0061] 通常，每个一元或二元羧酸生成部分将与亲核基团（胺或酰胺）反应，并且聚烯基取代的羧酸酰化剂中的官能团数目将决定成品分散剂中亲核基团的数目。

[0062] 本发明的低分子量分散剂的聚烯基部分的数均分子量为约 300 ~ 约 1100，优选为 400 ~ 1000，例如为 400 ~ 950。优选地，所述低分子量分散剂的 TBN 为约 20 ~ 约 100，例如约 25 ~ 约 95，更优选约 40 ~ 约 90。优选地，低分子量分散剂为润滑油组合物提供约 5 ~ 约 25%、例如约 8 ~ 约 20%、更优选约 10 ~ 约 15% 的总 TBN。优选地，所述低分子量分散剂存在的量使得可以为润滑油组合物提供约 0.025 ~ 约 0.25 质量%、例如约 0.04 ~ 约 0.15 质量%、更优选约 0.06 ~ 约 0.10 质量% 的氮。优选地，所述碱性含氮低分子量分散剂存在的量使得可以为润滑油组合物提供约 20 ~ 约 60%、例如约 35 ~ 约 55%、更优选约 40 ~ 约 50% 的分散剂氮总量。

[0063] 用于形成本发明分散剂的合适的烃或聚合物包括均聚物、互聚物或者较低分子量烃。这些聚合物的一类包括乙烯和 / 或至少一种具有式  $H_2C = CHR^1$  的  $C_3-C_{28}$   $\alpha$ - 烯烃的聚合物，其中  $R^1$  是包含 1 ~ 26 个碳原子的直链或支链烷基，并且其中该聚合物含有碳-碳不饱和度，优选为高度的末端亚乙烯基不饱和度。优选地，该聚合物包括乙烯和至少一种具有上式的  $\alpha$ - 烯烃的互聚物，其中  $R^1$  是具有 1 ~ 18 个碳原子的烷基，更优选是具有 1 ~ 8 个碳原子、甚至更优选 1 ~ 2 个碳原子的烷基。因此，可用的  $\alpha$ - 烯烃单体和共聚单体包括例如丙烯、丁烯 -1、己烯 -1、辛烯 -1、4- 甲基戊烯 -1、癸烯 -1、十二碳烯 -1、十三碳烯 -1、十四碳烯 -1、十五碳烯 -1、十六碳烯 -1、十七碳烯 -1、十八碳烯 -1、十九碳烯 -1 及其混合物（例如丙烯和丁烯 -1 的混合物等）。该聚合物的实例是丙烯均聚物、丁烯 -1 均聚物、乙烯 - 丙烯共聚物、乙烯 - 丁烯 -1 共聚物、丙烯 - 丁烯共聚物等，其中该聚合物含有至少一些末端的和 / 或内部的不饱和度。优选的聚合物是乙烯和丙烯以及乙烯和丁烯 -1 的不饱和共聚物。本发明的互聚物可以含有少量、例如 0.5 ~ 5 摩尔% 的  $C_4-C_{18}$  非共轭的二烯烃共聚单体。然而，优选的是本发明的聚合物仅仅包括  $\alpha$ - 烯烃均聚物、 $\alpha$ - 烯烃共聚单体的互聚物以及乙烯和  $\alpha$ - 烯烃共聚单体的互聚物。用于本发明的聚合物的摩尔乙烯含量优选为 0 ~ 80%，更优选为 0 ~ 60%。当丙烯和 / 或丁烯 -1 被用作与乙烯的共聚单体时，尽管可以存在较高或较低的乙烯含量，但是这些共聚物的乙烯含量最优选为 15 ~ 50%。

[0064] 可以通过在含有至少一种茂金属（例如环戊二烯基 - 过渡金属化合物）和铝氧烷化合物的催化剂体系存在下将  $\alpha$ - 烯烃单体、或  $\alpha$ - 烯烃单体的混合物、或者包含乙烯和至少一种  $C_3-C_{28}$   $\alpha$ - 烯烃单体的混合物聚合来制备这些聚合物。采用该方法可以提供其中 95% 或更多的聚合物链具有末端亚乙烯基型不饱和度的聚合物。表现出末端亚乙烯基不饱和度的聚合物链的百分比可以借助于 FTIR 光谱分析、滴定法或者  $C^{13}$ NMR 来测定。所述后一类型的互聚物可以由式  $POLY-C(R^1) = CH_2$  来表征，其中  $R^1$  是  $C_1-C_{26}$  烷基，优选为  $C_1-C_{18}$  烷

基,更优选为  $C_1-C_8$  烷基,最优选为  $C_1-C_2$  烷基(例如甲基或乙基),并且其中 POLY 表示聚合物链。 $R^1$  烷基的链长可以根据被选择用于聚合的共聚单体而变化。少量的聚合物链可以含有末端乙烯基即乙烯基不饱和度,即  $POLY-CH=CH_2$ ,并且一部分聚合物可以含有内部的单不饱和度,例如  $POLY-CH=CH(R^1)$ ,其中  $R^1$  如上所定义的。这些末端不饱和的互聚物可以通过已知的茂金属化学方法来制备,并且也可以按照美国专利 No. 5,498,809 ;5,663,130 ;5,705,577 ;5,814,715 ;6,022,929 和 6,030,930 所述的方式制备。

[0065] 另一类可用的聚合物是通过异丁烯、苯乙烯等的阳离子聚合制得的聚合物。源自该类的常见聚合物包括通过在路易斯酸催化剂(例如三氯化铝或三氟化硼)存在下将丁烯含量为约 35 ~ 约 75 质量%并且异丁烯含量为约 30 ~ 约 60 质量%的  $C_4$  精炼物流聚合获得的聚异丁烯。用于制备聚正丁烯的一种优选的单体源是石油进料物流例如提余液 II。这些原料披露于现有技术例如美国专利 No. 4,952,739 中。聚异丁烯是本发明一个最优选的主链,这是因为其容易通过由丁烯料流进行阳离子聚合(例如使用  $AlCl_3$  或  $BF_3$  催化剂)而获得。这些聚异丁烯通常含有以每个聚合物链计沿着聚合物链的约 1 个烯属双键的残留不饱和度。一个优选的实施方案采用由纯异丁烯料流或提余液 I 料流制备的聚异丁烯,以制得具有末端亚乙烯基烯烃的反应性异丁烯聚合物。优选地,这些被称作高反应性聚异丁烯(HR-PIB)的聚合物的末端亚乙烯基含量至少为 65%,例如为 70%,更优选至少为 80%,最优选至少为 85%。这些聚合物的制备例如在美国专利 No. 4,152,499 中作了描述。HR-PIB 是已知的,并且 HR-PIB 可以商品名 Glissopal™(得自 BASF) 和 Ultravis™(得自 BP-Amoco) 市售获得。

[0066] 由其得到分散剂的聚烯基部分优选具有窄分子量分布(MWD),也称作多分散性,其由重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )的比值确定。特别地,由其得到本发明分散剂的聚合物的  $M_w/M_n$  为约 1.5 ~ 约 2.0,优选约 1.5 ~ 1.9,最优选约 1.6 ~ 约 1.8。

[0067] 可以使用的聚异丁烯聚合物通常基于约 700 ~ 3000 的烃链。用于制备聚异丁烯的方法是已知的。如下文所述,可以通过卤化(例如氯化)、热“ene”反应,或者通过使用催化剂(例如过氧化物)进行自由基接枝而将聚异丁烯官能化。

[0068] 可以例如采用上述三种方法的任一种或者以任意顺序采用其组合选择性地在所述聚合物链或烃链上的碳-碳不饱和度位点处或者无规地沿着链以羧酸生成部分(优选为酸或酐部分)将所述烃或聚合物主链官能化。

[0069] 用于使聚合物烃与不饱和的羧酸、酐或酯反应以及由这些化合物制备衍生物的方法披露于美国专利 No. 3,087,936 ;3,172,892 ;3,215,707 ;3,231,587 ;3,272,746 ;3,275,554 ;3,381,022 ;3,442,808 ;3,565,804 ;3,912,764 ;4,110,349 ;4,234,435 ;5,777,025 ;5,891,953 ;以及 EP0382450B1 ;CA-1,335,895 和 GB-A-1,440,219 中。可以通过例如采用卤素辅助的官能化(例如氯化)方法或者热“ene”反应在导致主要于碳-碳不饱和度(也称作烯烃或者烯属不饱和度)位点处使得官能部分或者官能化试剂(即酸、酐、酯部分等)添加至聚合物链或烃链上的条件下将所述聚合物或烃反应而以羧酸生成部分(优选为酸或酐)将所述聚合物或烃官能化。

[0070] 可以通过卤化将不饱和的  $\alpha$ -烯烃聚合物氯化或溴化至基于聚合物或烃的重量约为 1 ~ 8 质量%、优选 3 ~ 7 质量%的氯或溴来实现选择性官能化,其中氯化或者溴化通过在 60 ~ 250°C、优选 110 ~ 160°C(例如 120 ~ 140°C)的温度下将氯或溴通过聚合物达

约 0.5 ~ 10、优选 1 ~ 7 小时。然后在 100 ~ 250°C、通常约 180°C ~ 235°C 下将卤化的聚合物或烃（在下文中为主链）与充足的能够将所需数目的官能部分加到主链上的单不饱和反应物（例如单不饱和的羧酸反应物）反应约 0.5 ~ 10、例如 3 ~ 8 小时，以使得获得的制品含有以每摩尔被卤化的主链计所希望摩尔数的单不饱和羧酸反应物。作为选择，在将氯加入所述热物料的同时将所述主链和单不饱和羧酸反应物混合并加热。

[0071] 尽管氯化通常有助于提高起始烯烃聚合物与单不饱和的官能化反应物的反应性，但是对于一些被预期用于本发明的聚合物或烃、特别是那些具有高末端键含量和反应性的优选的聚合物或烃而言这不是必须的。因此，优选地将所述主链和单不饱和官能化反应物例如羧酸反应物在升高的温度下接触，以引起发生最初的热“ene”反应。Ene 反应是已知的。

[0072] 可以借助于多种方法通过沿着聚合物链无规连接官能部分而将所述烃或聚合物主链官能化。例如，可以用所述单不饱和羧酸反应物接枝溶液或者固体形式的聚合物，如上所述，在自由基引发剂的存在下。当以溶液进行时，在范围为约 100 ~ 260°C、优选 120 ~ 240°C 的升高的温度下进行接枝。优选地，在含有基于初始整个油溶液例如 1 ~ 50 质量%、优选 5 ~ 30 质量% 的聚合物的矿物润滑油溶液中实现自由基引发的接枝。

[0073] 可以使用的自由基引发剂是过氧化物、过氧化氢物和偶氮化合物，优选沸点大于约 100°C 并且在接枝温度范围内热分解而提供自由基的那些。这些自由基引发剂的代表是偶氮丁腈、2,5-二甲基己-3-烯-2,5-双-叔丁基过氧化物和二枯烯过氧化物。当使用时，引发剂的用量基于反应混合物溶液的重量通常为 0.005 质量% ~ 1 质量%。一般而言，前述单不饱和羧酸反应物和自由基引发剂以约 1.0 : 1 ~ 30 : 1、优选 3 : 1 ~ 6 : 1 的重量比范围使用。所述接枝优选在惰性氛围中例如在氮气保护下进行。所得的接枝聚合物的特征在于具有沿着聚合物链无规连接的羧酸（或酯或者酐）部分：这当然被理解为部分聚合物链保持未接枝。上述自由基接枝可用于本发明的其他聚合物和烃。

[0074] 用于使主链官能化的优选单不饱和反应物包括一元羧酸和二元羧酸物质，即酸、酐或酸酯物质，其包括 (i) 单不饱和的 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 二元羧酸，其中 (a) 羧基是邻近的（即，位于相邻的碳原子上）和 (b) 至少一个、优选两个所述相邻的碳原子是所述单不饱和度的一部分；(ii) (i) 的衍生物，例如 (i) 的酸酐或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 醇衍生的单酯或二酯；(iii) 单不饱和的 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 一元羧酸，其中碳-碳双键与羧基共轭，即具有结构 -C=C-CO-；和 (iv) (iii) 的衍生物，例如 (iii) 的 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 醇衍生的单酯或二酯。也可以使用单不饱和的羧酸材料 (i)-(iv) 的混合物。当与主链反应时，所述单不饱和羧酸反应物的单不饱和度变成饱和的。因此，例如马来酸酐变成主链取代的琥珀酸酐，丙烯酸变成主链取代的丙酸。所述单不饱和的羧酸反应物的实例是富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、氯代马来酸、氯代马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸和前述酸的低级烷基（例如 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基）酸酯，例如马来酸甲酯、富马酸乙酯和富马酸甲酯。

[0075] 为了提供所需的官能度，所述单不饱和羧酸反应物、优选马来酸酐通常的用量基于聚合物或烃的摩尔数为约等摩尔量至过量约 100 质量%，优选过量 5-50 质量%。如果需要，可以通过例如汽提（通常在真空下）将未反应的过量的单不饱和羧酸反应物从最终分散剂制品中除去。

[0076] 然后使用含氮亲核反应物（例如胺、氨基醇、酰胺或其混合物）将官能化的油溶

性聚合物烃主链衍生,以形成相应的衍生物。优选胺化合物。可用于使官能化聚合物衍生的胺化合物包含至少一种胺,并且可以包含一种或多种附加的胺或者其他反应性或极性基团。这些胺可以是烃基胺或者可以主要是烃基胺,其中所述烃基包括其他基团,例如羟基、烷氧基、酰氨基、腈、咪唑啉基团等。特别有用的胺化合物包括单胺和多聚胺,例如每分子具有约 1 ~ 12、例如 3 ~ 12、优选 3 ~ 9、最优选约 6 ~ 约 7 个氮原子的碳原子总数约为 2 ~ 60、例如 2 ~ 40 (例如 3 ~ 20) 的聚烯烃多胺和聚亚烷基多胺。可以有利地使用胺化合物的混合物,例如通过使亚烷基二卤化物与氨反应制得的那些。优选的胺是脂族饱和胺,包括例如 1,2-二氨基乙烷;1,3-二氨基丙烷;1,4-二氨基丁烷;1,6-二氨基己烷;多聚亚乙基胺例如二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺;和多聚亚丙基胺例如 1,2-亚丙基二胺和二-(1,2-亚丙基)三胺。已知为 PAM 的这些多聚胺混合物可商购获得。特别优选的多聚胺混合物是通过从 PAM 制品中蒸馏出轻馏分而得到的混合物。所得的已知为“重”PAM 或者 HPAM 的混合物也可商购获得。PAM 和 / 或 HPAM 的性质和属性描述于例如美国专利 No. 4,938,881;4,927,551;5,230,714;5,241,003;5,565,128;5,756,431;5,792,730;和 5,854,186 中。

[0077] 其他可用的胺化合物包括:脂环族二胺例如 1,4-二(氨基甲基)环己烷和杂环氮化合物例如咪唑啉。另一类可用的胺是如披露于美国专利 No. 4,857,217;4,956,107;4,963,275;和 5,229,022 中的多聚酰氨基胺和相关的酰氨基胺。同样可用的是如描述于美国专利 No. 4,102,798;4,113,639;4,116,876 和 UK989,409 中的三(羟甲基)氨基甲烷(TAM)。也可以使用树枝状、星型胺和梳状结构的胺。类似地,我们可以使用缩合胺,如美国专利 No. 5,053,152 中描述的。采用例如美国专利 No. 4,234,435 和 5,229,022 以及 EP-A-208,560 中描述的常规技术使所述官能化的聚合物与所述胺化合物反应。

[0078] 一种优选的分散剂组分是包含至少一种聚烯基琥珀酰亚胺的那种,聚烯基琥珀酰亚胺是聚烯基取代的琥珀酸酐(例如 PIBSA)和多聚胺(PAM)的反应产物,其偶联比为约 0.65 ~ 约 1.25,优选约 0.8 ~ 约 1.1,最优选约 0.9 ~ 约 1。在本公开的上下文中,“偶联比”可以被定义为 PIBSA 中的琥珀酰基的数目与多聚胺反应物中的伯胺基团的数目的比例。

[0079] 另一类高分子量无灰分散剂包括曼尼希碱缩合产物。通常,通过将约 1 摩尔的长链烷基取代的单羟基或多羟基苯与约 1 ~ 2.5 摩尔的羰基化合物(例如甲醛和低聚甲醛)和约 0.5 ~ 2 摩尔的聚亚烷基多胺缩合而制得这些产物,例如美国专利 No. 3,442,808 中所述的。这种曼尼希碱缩合产物可以包括茂金属催化聚合的聚合物产物作为苯基上的取代基,或者可以以类似于美国专利 No. 3,442,808 所述的方式与含有在琥珀酸酐上取代的这种聚合物的化合物反应。采用茂金属催化剂体系合成的官能化和 / 或衍生的烯烃聚合物的实例描述于上文所述的出版物中。

[0080] 本发明的分散剂优选是非聚合的(例如为单琥珀酰亚胺或双琥珀酰亚胺)。

[0081] 为了提供足够的悬浮不可溶的氧化制品、防止在金属部件上的油泥絮凝和沉淀以及沉积物,优选将所述低分子量分散剂与一定量的高分子量含氮分散剂组合使用。合适的高分子量含氮分散剂是上述源自不饱和烃的分散剂,优选为烯烃聚合物,更优选为聚异丁烯。合适的高分子量分散剂的数均分子量至少为 1100,例如 1150 ~ 约 3000,优选 1300 ~ 3000,优选至少为 1800,例如 1800 ~ 2800,更优选至少为 2100,例如约 2000 ~ 2500,最优选约 2100 ~ 约 2400。

[0082] 优选地,该润滑油组合物含有总共约 0.10 ~ 约 0.35 质量%、例如约 0.125 ~ 约 0.25 质量%、最优选约 0.15 约 0.20 质量%的源自分散剂的氮。优选地,约 0.05 ~ 约 0.20 质量%、例如约 0.07 ~ 约 0.15 质量%、更优选约 0.08 ~ 约 0.12 质量%的氮由所述高分子量分散剂提供。优选地,高分子量含氮分散剂为润滑油组合物提供分散剂氮总量的约 35 ~ 约 80%、例如约 45 ~ 约 65%、更优选约 50 ~ 约 60%。

[0083] 在本发明的一个实施方案中,由高分子量分散剂提供的大于约 50wt%、优选大于约 60%、更优选大于约 65%、最优选大于约 70%的分散剂氮总量是非碱性的。可以通过将含氮分散剂与合适的所谓“封端剂”反应而使得含氮分散剂的通常为碱性的氮成为非碱性的。常规地,含氮分散剂已被“封端”以减少该分散剂对含氟弹性体发动机密封件的负面影响。许多封端剂和封端方法是已知的。在已知的“封端剂”中,将碱性分散剂氨基转化成非碱性部分(例如酰氨基或亚氨基)的那些是最合适的。含氮分散剂和乙酰乙酸烷基酯(例如乙酰乙酸乙基酯(EAA))的反应在例如美国专利 No. 4,839,071 ;4,839,072 和 4,579,675 中作了描述。含氮分散剂和甲酸的反应在例如美国专利 No. 3,185,704 中作了描述。含氮分散剂和其他合适封端剂的反应产物在美国专利 No. 4,663,064(乙醇酸);4,612,132 ;5,334,321 ;5,356,552 ;5,716,912 ;5,849,676 ;5,861,363 碳酸烷基酯和碳酸亚烷基酯例如碳酸亚乙酯;和 4,686,054(马来酸酐或琥珀酸酐)中作了描述。上面列出的内容并不是详尽的,并且将含氮分散剂封端以使碱性氨基转化成非碱性氮部分的其他方法是本领域技术人员已知的。在另一个优选实施方案中,由高分子量分散剂提供的大于 50%(以质量计)的分散剂氮总量是非碱性的,并且高分子量分散剂提供了不超过约 3.5mmol 氮/100g 成品油。

[0084] 在另一个优选实施方案中,高分子量分散剂为润滑油组合物提供了约 1 ~ 约 7mmol 的羟基(源自封端剂)/100g 成品油。该羟基部分可以源自通过如上所述与某些封端剂反应而封端的含氮分散剂的使用、源自具有羟基官能团的非含氮分散剂,或者源自其组合。在上述封端剂中,含氮分散剂与乙酰乙酸烷基酯、乙醇酸和碳酸亚烷基酯的反应可提供具有羟基部分的被封端的分散剂。在乙酰乙酸烷基酯的情况下,提供互变异构的羟基与酮基团保持平衡。提供羟基部分的非含氮分散剂包括长链烃取代的一元-和多元羧酸或酐与单-、双-和/或三羰基化合物的反应产物。这些物质在例如美国专利 No. 5,057,564 ;5,274,051 ;5,288,811 和 6,077,915 ;以及共同未决的美国专利申请序列号 09/476,924 和 09/781,004 中作了描述。优选的是双羰基化合物例如二羟乙酸(参见美国专利 No. 5,696,060 ;5,696,067 ;5,777,142 ;5,786,490 ;5,851,966 和 5,912,213) 和丙二酸二烷基酯的分散剂反应产物。

[0085] 本发明的分散剂可以任选地被硼化。所述分散剂可以通过常规方法硼化,如美国专利 No. 3,087,936、3,254,025 和 5,430,105 一般教导的。通过以足以每摩尔酰化氮组成提供约 0.1 ~ 约 20 原子比例的硼的量用硼化合物例如氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸的酯处理酰基含氮分散剂可容易地实现分散剂的硼化。优选地,本发明的润滑油组合物含有小于 400ppm 的硼,例如小于 300ppm 的硼,更优选小于 100ppm、例如小于 70ppm 的硼。

[0086] 在另一个实施方案中,本发明的润滑油组合物还包含含硫钼化合物。当然,含硫有机钼化合物已知可用作润滑油组合物中的摩擦改进剂,并且还可为润滑油组合物提供抗氧化性和耐磨性。这种含硫有机钼化合物特别适于用作本发明的含硫钼化合物。作为这种油

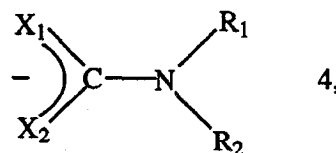
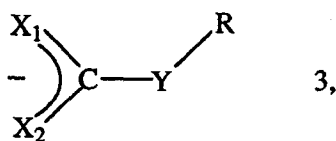
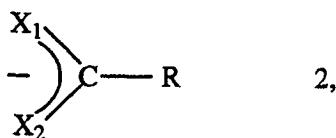
溶性有机钼化合物的实例,可以提及二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代亚膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等以及它们的混和物。特别优选的是二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼。

[0087] 在所述钼化合物中可用于本发明组合物的是式  $\text{Mo}(\text{ROCS}_2)_4$  和  $\text{Mo}(\text{RSCS}_2)_4$  的有机钼化合物,其中 R 是选自烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基的有机基团,通常具有 1 ~ 30 个碳原子、优选 2 ~ 12 个碳原子,最优选具有 2 ~ 12 个碳原子的烷基。尤其优选的是钼的二烷基二硫代氨基甲酸盐。

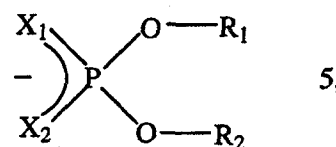
[0088] 可用于本发明的润滑组合物的另一类有机钼化合物为三核钼化合物,特别是那些具有式  $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$  的化合物及其混合物,其中 L 为独立选择的具有碳原子数足以使该化合物在油中可溶或可分散的有机基团的配体, n 为 1-4, k 为 4-7, Q 选自具有中性电子供体化合物例如水、胺、醇、膦和醚, z 为 0-5 并包括非化学计量值。在所有配体的有机基团中应当总共存在至少 21 个碳原子,例如至少 25、至少 30 或至少 35 个碳原子。

[0089] 所述配体独立地选自:

[0090]



和



[0091] 及其混合物,其中 X、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  和 Y 独立地选自氧和硫,并且其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和 R 独立地选自氢和相同或不同的有机基团。优选地,所述有机基团为烃基,例如烷基(例如,其中与配体残余部分相连的碳原子为伯位或仲位)、芳基、取代的芳基和醚基。更优选地,各配体具有相同的烃基。

[0092] 术语“烃基”表示具有直接与配体残余部分相连的碳原子的取代基,并且在本发明中其主要以烃基为特征。这种取代基包括如下类型:

[0093] 1. 烃取代基,即脂族取代基(例如烷基或烯基)、环脂族取代基(例如环烷基或环

烯基)、芳族-、脂族-和环脂族-取代的芳核等,以及其中所述环通过配体的另一部分来完成的环状取代基(也就是说,任何两个指定取代基可以一起形成环脂族基团)。

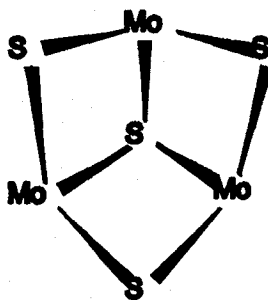
[0094] 2. 取代的烃取代基,即含有在本发明中不会改变所述取代基的主要烃基特性的非烃基的那些。本领域的技术人员可以意识到适合的基团(例如卤素,特别是氯和氟,氨基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、硫氧基(sulfoxy)等)。

[0095] 3. 杂取代基,即尽管在本发明中烃基特性占主要地位,但是该取代基还含有不同于碳的原子存在于链或者环中,所述链或者环另外由碳原子组成。

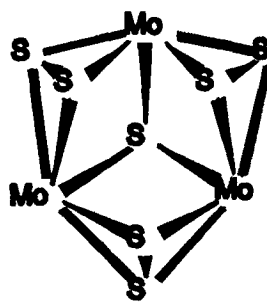
[0096] 重要的是所述配体的有机基团具有足够的碳原子数,以使得该化合物在所述油中可溶或可分散。例如,每个基团中的碳原子数通常可为约1~100个,优选为约1~30个,更优选为约4~20个。优选的配体包括二烷基二硫代磷酸盐、烷基黄原酸盐和二烷基二硫代氨基甲酸盐,其中更优选二烷基二硫代氨基甲酸盐。含有两个或更多个上述官能团的有机配体也可以作为配体并连接至一个或多个核上。本领域的技术人员会认识到本发明化合物的形成需要选择具有合适电荷的配体以平衡所述核的电荷。

[0097] 式  $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$  的化合物具有被阴离子配体包围的阳离子核,其由例如以下结构表示并具有净电荷 +4:

[0098]



和



[0099] 因此,为了溶解这些核,所有配体的总电荷必须为-4。优选为四个单阴离子配体。在不希望受到任何理论的限制的情况下,据信两个或更多个三核的内核可以通过一个或多个配体结合或相互连接,并且所述配体可以为多齿的。所述结构落入本发明的范围内。这包括具有与单个核的多重连接的多齿配体的情况。据信氧和/或硒可以取代所述核中的硫。

[0100] 油溶性或油可分散的三核钼化合物可以通过在合适的液体/溶剂中将钼源如  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  与合适的配体源如二硫化四烷基秋兰姆反应来制备,其中  $n$  为0~2并且包括非化学计量值。在合适的溶剂中钼源如  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 、配体源如二硫化四烷基秋兰姆、二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐和硫提取剂如氰根离子、亚硫



酸根离子或取代的膦反应过程中,可以形成其它油溶性或者油可分散的三核钼化合物。作为选择,三核钼-硫卤化物盐如  $[M']_2[Mo_3S_7A_6]$  (其中  $M'$  为反离子,  $A$  为卤素,例如 Cl、Br 或 I) 可以与配体源如二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐在合适的液体/溶剂中反应,形成油溶性或者油可分散的三核钼化合物。合适的液体/溶剂可以例如是含水的或有机的。

[0101] 化合物的油溶性或可分散性会受到配体有机基团中碳原子数的影响。本发明的化合物中,所有配体有机基团中应当至少有 21 个碳原子。优选地,所选择的配体源在其有机基团中具有足够的碳原子数,从而使化合物在润滑油组合物中可溶或可分散。

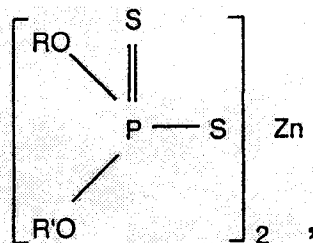
[0102] 这里所用的术语“油可溶”或“可分散”并不必须表示化合物或添加剂以任何比例都可以在油中可溶、可溶解、可混溶或可悬浮。然而,这是指例如它们可溶于或可稳定分散于油中至足以使它们在所述油的应用环境中发挥其预定作用。此外,如果需要,其它添加剂的额外添加可允许引入较高含量的特定添加剂。

[0103] 所述含硫钼化合物优选为有机钼化合物。另外,钼化合物优选选自二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC)、二硫代磷酸钼、二硫代亚膦酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、钼硫化物及其混合物。最优选地,所述钼化合物以二硫代氨基甲酸钼存在。所述钼化合物也可以为三核钼化合物。

[0104] 二烷基二硫代磷酸金属盐经常用作耐磨剂和抗氧化剂。所述金属可以为碱金属或碱土金属或者铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。以润滑油组合物的总重量计,锌盐最常见的是以 0.1 ~ 10 质量%、优选 0.2 ~ 2 质量%的量用于润滑油中。它们可以根据已知的技术制备,通过首先形成二烷基二硫代磷酸 (DDPA),常常通过一种或多种醇或酚与  $P_2O_5$  反应来形成 DDPA,然后用锌化合物中和形成的 DDPA。例如,二硫代磷酸可以通过使伯醇和仲醇的混合物进行反应而制备。作为选择,可以制备多重二硫代磷酸,其中一种分子上的烷基完全处于仲位上和其它分子上的烷基完全处于伯位上。为了制备锌盐,可以采用任何碱性或中性的锌化合物,但是最常用的是氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于在中和反应中使用了过量的碱性锌化合物,因此市售的添加剂中经常含有过量的锌。

[0105] 优选的二烷基二硫代磷酸锌为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,并可以用下式表示:

[0106]



[0107] 其中 R 和 R' 可以是相同或不同的含有 1 ~ 18 个、优选 2 ~ 12 个碳原子的烷基,所述烷基包括例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和环脂族基。特别优选作为 R 和 R' 基团的是 2 ~ 8 个碳原子的烷基。因此,所述基团可以例如是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、正己基、异己基、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、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为了获得油溶性,所述二硫代磷酸中的碳原子总数(即 R 和 R')通常为约 5 或更大。因此,二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 可以

包括二烷基二硫代磷酸锌。尽管本发明的润滑油组合物在提供较大量的磷的 ZDDP 量存在下可以提供优良的性能,但本发明的润滑油组合物的改进性能在定义为具有不大于约 0.08 质量% (800ppm) 磷含量的低 SAPS 配方中特别明显。因此,优选地,本发明的润滑油组合物含有小于 800ppm 的磷,例如约 100 ~ 800ppm 的磷,更优选约 300 ~ 约 750ppm 的磷,例如约 500 ~ 700ppm 的磷。

[0108] 通过将某些用作粘度改进剂 (VM) 或者粘度指数改进剂 (VII) 的聚合物材料引入其中来增加或者提高基础料的粘度指数。通常,可用作粘度改进剂的聚合物材料是数均分子量 ( $M_n$ ) 为约 5,000 ~ 约 250,000、优选约 15,000 ~ 约 200,000、更优选约 20,000 ~ 约 150,000 的那些。这些粘度改进剂可以用接枝材料例如马来酸酐接枝,并且所述被接枝的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或者醇反应以形成多官能粘度改进剂 (分散剂-粘度改进剂)。

[0109] 另外已知为润滑油流动改进剂 (LOFI) 的降凝剂 (PPD) 可降低温度。与 VM 相比,LOFI 通常具有较低的数均分子量。像 VM 那样,LOFI 可以用接枝材料例如马来酸酐接枝,并且所述被接枝的材料可以与例如胺、酰胺、含氮杂环化合物或者醇反应以形成多官能添加剂。

[0110] 聚合物分子量,特别是  $M_n$ ,可以通过多种已知的技术确定。一种便利的方法是凝胶渗透色谱法 (GPC),其额外地提供分子量分布信息 (参见 W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, 纽约, 1979)。另一种可用于确定分子量、特别用于较低分子量聚合物的方法是蒸气压渗透法 (参见例如 ASTM D3592)。

[0111] 在另一个实施方案中,本发明的润滑油组合物还包含少量的一种或多种高分子量聚合物,该聚合物包括:(i) 氢化聚(单乙烯基芳族烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中氢化聚(单乙烯基芳族烃)部分占该共聚物的至少约 20 质量%;(ii) 含有烷基胺或芳基胺或者酰胺基团、含氮杂环基团或酯键的烯烃共聚物和 / 或 (iii) 具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物衍生物。

[0112] 可被用作“高分子量聚合物”的一类聚合物是氢化聚(单乙烯基芳族烃)和聚(共轭二烯)的共聚物,其中氢化聚(单乙烯基芳族烃)部分构成该共聚物(在下文中为“聚合物(i)”)的至少约 20 质量%。这些聚合物可在润滑油组合物中用作粘度改进剂,并且可作为例如 SV151 (Infinite USA L.P.) 商购获得。可用于形成这些材料的优选的单乙烯基芳族烃单体包括苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、烷氧基取代的苯乙烯、乙烯基萘和烷基取代的乙烯基萘。所述烷基和烷氧基取代基可以通常包括 1 ~ 6 个碳原子,优选 1 ~ 4 个碳原子。如果存在,以每分子计烷基或烷氧基取代基的数目可以为 1 ~ 3,优选为 1。

[0113] 可用于形成所述物质的优选的共轭二烯单体包括含有 4 ~ 24 个碳原子的那些共轭二烯,例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、间戊二烯、甲基戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯和 4,5-二乙基-1,3-辛二烯。

[0114] 优选的是包含至少一种聚(单乙烯基芳族烃)嵌段和至少一种聚(共轭二烯)嵌段的嵌段共聚物。优选的嵌段共聚物选自式 AB 的那些,其中 A 表示主要是聚(单乙烯基芳族烃)的嵌段,B 表示主要是聚(共轭二烯)的嵌段。

[0115] 优选地,所述聚(共轭二烯)嵌段被部分或完全氢化。更优选地,所述单乙烯基芳

族烃是苯乙烯和 / 或烷基取代的苯乙烯, 特别为苯乙烯。优选的共轭二烯是含有 4 ~ 12 个碳原子、更优选 4 ~ 6 个碳原子的那些。异戊二烯和丁二烯是最优选的共轭二烯单体。优选地, 聚(异戊二烯)被氢化。

[0116] 嵌段共聚物和选择性氢化的嵌段共聚物是本领域已知的, 并且可以商购获得。可以通过用碱金属引发剂例如仲丁基锂进行阴离子聚合来制备这些嵌段共聚物, 如例如美国专利 No. 4, 764, 572 ; 3, 231, 635 ; 3, 700, 633 和 5, 194, 530 中所述的。

[0117] 所述嵌段共聚物的聚(共轭二烯)嵌段可以被选择性地氢化, 通常氢化至使得该嵌段的残留烯属不饱和度减少到氢化前的不饱和度的至多 20%, 更优选至多 5%, 最优选至多 2%。可以采用多种已经成熟的方法来进行这些共聚物的氢化, 其包括如美国专利 No. 5, 299, 464 所述在催化剂例如阮内镍、贵金属如铂等、可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂存在下进行氢化。

[0118] 可以采用借助于二价偶联剂的相继聚合或反应来形成线型聚合物。另外已知的是偶联剂可以通过以下方式原位形成: 将具有两个可单独聚合的乙烯基的单体例如二乙烯基苯聚合以提供具有约 6 ~ 约 50 个臂的星型聚合物。含有 2 ~ 8 个官能团的二价和多价偶联剂以及形成星型聚合物的方法是公知的, 并且所述材料可商购获得。

[0119] 另一类“高分子量聚合物”是含有分散基团例如烷基胺或芳基胺, 或者酰胺基团、含氮杂环基团或酯键的烯烃共聚物 (OCP) (在下文中为“聚合物 (ii)”)。该烯烃共聚物可以含有烯烃单体的任意组合, 但最常见是乙烯和至少一种其他  $\alpha$ - 烯烃。所述至少一种其他  $\alpha$ - 烯烃单体通常是具有 3 ~ 18 个碳原子的  $\alpha$ - 烯烃, 并且最优选为丙烯。正如公知的, 乙烯和高级  $\alpha$ - 烯烃例如丙烯的共聚物通常包括其他可聚合的单体。这些其他单体典型地是非共轭二烯, 例如以下这些非限定性实例:

[0120] a. 直链二烯, 例如 1,4- 己二烯和 1,6- 辛二烯;

[0121] b. 支链无环二烯, 例如 5- 甲基 -1,4- 己二烯 ; 3,7- 二甲基 -1,6- 辛二烯 ; 3,7- 二甲基 -1,7- 辛二烯以及二氢香叶烯 (dihydro-myrcene) 和二氢罗勒烯 (dihydroocinene) 的混合异构体;

[0122] c. 单环的脂环族二烯, 例如 1,4- 环己二烯 ; 1,5- 环辛二烯 ; 和 1,5- 环十二碳二烯;

[0123] d. 多环的脂环族稠环和桥环二烯, 例如四氢茛 ; 甲基四氢茛 ; 二环戊二烯 ; 二环-(2,2,1)-庚-2,5-一烯 ; 烯基、烷叉基、环烯基和亚环烷基降冰片烯, 如 5- 亚甲基 -2- 降冰片烯 (MNB)、5- 乙叉基 -2- 降冰片烯 (ENB)、5- 丙叉基 -2- 降冰片烯、5- 异丙叉基 -2- 降冰片烯、5-(4- 环戊叉基) -2- 降冰片烯、5- 环己叉基 -2- 降冰片烯。

[0124] 在通常采用的非共轭二烯中, 优选的是在应变环上含有至少一个双键的二烯。最优选的二烯为 5- 乙叉基 -2- 降冰片烯 (ENB)。所述共聚物中二烯的量 (以重量为基准) 可以为 0 ~ 约 20%, 优选为 0 ~ 约 15%, 最优选为 0 ~ 约 10%。如已经提到的, 最优选的烯烃共聚物为乙烯 - 丙烯。所述共聚物中乙烯的平均含量以重量为基准计可以低至 20%。优选的乙烯最低含量为约 25%。更优选的最低含量为 30%。乙烯的最大含量以重量为基准可以高至 90%; 乙烯的最大含量优选为 85%, 最优选为约 80%。优选地, 所述烯烃共聚物含有约 35 ~ 75 质量%的乙烯, 更优选为约 50 ~ 70 质量%的乙烯。

[0125] 所述烯烃共聚物的分子量 (数均) 可以低至 2000, 但优选的最小值为 10,000。更

优选的最小值为 15,000, 最优选的最小数均分子量为 20,000。我们认为, 最大数均分子量可以高至 12,000,000。优选的最大值约为 1,000,000, 最优选的最大值约为 750,000。尤其优选的本发明的烯烃共聚物的数均分子量范围为约 20,000 ~ 约 100,000。

[0126] 可以通过将含氮极性部分(例如胺、胺-醇或者酰胺)连接到聚合物主链上而使得烯烃共聚物为多官能的。所述含氮部分通常为式  $R-N-R' R''$ , 其中  $R$ 、 $R'$  和  $R''$  独立地是烷基、芳基或者 H。同样合适的是式  $R-R' -NH-R'' -R$  的芳族胺, 其中  $R'$  和  $R''$  是芳族基团并且每一  $R$  为烷基。用于形成多官能 OCP 粘度改进剂的最常用方法涉及到将含氮极性部分自由基加成到聚合物主链上。可以通过以下方式将含氮极性部分连接到所述聚合物上: 利用所述聚合物内的双键(即 EPDM 聚合物的二烯部分的双键), 或者通过将聚合物与提供含有双键的桥接基团的化合物(例如描述于美国专利 No. 3,316,177 ;3,326,804 中的马来酸酐以及例如描述于美国专利 No. 4,068,056 中的羧酸和酮)反应并且随后使官能化的聚合物衍生具有含氮极性部分。可与官能化的 OCP 反应的含氮化合物更完全的列举在下面描述于分散剂的讨论中。多官能的 OCP 和形成这些材料的方法是本领域已知的, 并且其可商购获得(例如可从 Ethyl Corporation 获得的 HITEC5777 和 Dutch Staaten Minen 的制品 PA1160)。

[0127] 优选的是用马来酸酐接枝并且用氨基苯二胺和其他的分散剂胺胺化的、含有约 50 质量%的乙烯并且数均分子量为 10,000 ~ 20,000 的低乙烯烯烃共聚物。

[0128] 可用于实施本发明的第三类聚合物是具有分散基团的丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯共聚物衍生物(在下文中为“聚合物(iii)”)。这些聚合物已经被用作润滑油组合物中的多官能分散剂粘度改进剂, 并且较低分子量的这类聚合物已经被用作多官能的分散剂/LOFI。这些聚合物可以作为例如 ACRYLOID954(RohMax USA Inc. 的制品)商购获得。可用于形成聚合物(iii)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体以及丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体可以由相应的丙烯酸或甲基丙烯酸或者它们的衍生物制得。可以采用公知和常规的技术使这些酸衍生。例如, 丙烯酸可以通过 3-羟基丙腈的酸性水解和脱水或者通过  $\beta$ -丙内酯的聚合和该聚合物的破坏性蒸馏以形成丙烯酸而制得。甲基丙烯酸可以通过例如用金属次氯酸盐将甲基  $\alpha$ -烷基乙烯基酮氧化;用五氧化二磷将羟基异丁酸脱水;或者将丙酮合氰化氢水解而制得。

[0129] 可以通过将所需的伯醇与上述丙烯酸或者甲基丙烯酸在以酸、优选对-甲苯磺酸催化并且通过 MEHQ 或氢醌抑制聚合的常规酯化中反应来制备丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体。合适的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在烷基碳链中含有约 1 ~ 约 30 个碳原子。起始醇的典型实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇、辛醇、异辛醇、异癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、辛醇、月桂醇、肉豆蔻醇、十五烷醇、棕榈醇和硬脂醇。起始醇可与丙烯酸或甲基丙烯酸反应以分别形成所需的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这些丙烯酸酯聚合物的数均分子量( $M_n$ )可为 10,000 ~ 1,000,000, 并且优选分子量范围约为 200,000 ~ 600,000。

[0130] 为了提供具有分散基团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 将丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与含有胺的单体共聚, 或者提供丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯主链聚合物以使得含有适于接枝的位点和然后通过聚合含有胺的单体将含有胺的支链接枝到该主链上。

[0131] 含有胺的单体的实例包括碱性氨基取代的烯烃例如对-(2-二乙基氨基乙基)苯乙烯;具有可聚合的烯属不饱和取代基的碱性含氮杂环例如乙烯基吡啶或者乙烯基吡咯烷

酮；氨基醇与不饱和羧酸的酯例如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯；和可聚合的不饱和碱性胺例如烯丙基胺。

[0132] 优选的聚合物 (iii) 材料包括由醇共混物制得的、所述酯中平均碳数目为 8 ~ 12、含有 0.1 ~ 0.4 质量%氮的聚甲基丙烯酸酯共聚物。

[0133] 最优选的是由醇共混物制得的、所述酯中平均碳数目为 9 ~ 10、含有以甲基丙烯酸 N-N 二甲氨基烷基酯形式提供的 0.2 ~ 0.25wt%氮的聚甲基丙烯酸酯共聚物。

[0134] 本发明的润滑油组合物可以含有基于聚合物重量的约 0.10 ~ 约 2 质量%、更优选约 0.2 ~ 约 1 质量%、最优选约 0.3 ~ 约 0.8 质量%的聚合物 (i)、(ii)、(iii)、或其混合物。在讨论多官能的组分，特别是聚合物 (ii) 和 (iii) 中作为选择的是，所述组分的存在可以为润滑油组合物提供的约 0.0001 ~ 约 0.02 质量%、优选约 0.0002 ~ 约 0.01 质量%、最优选约 0.0003 ~ 约 0.008 质量%氮的氮含量。聚合物 (i)、(ii)、(iii) 和其混合物不需要在润滑油组合物中包含单独的 VM 和 / 或 LOFI，并且其他 VM 例如非官能化的烯烃共聚物 VM 和例如烷基富马酸酯 / 乙酸乙烯酯共聚物 LOFI 可与其组合使用。例如，本发明的重型柴油发动机可以用其中高分子量聚合物是含有约 10 ~ 约 90 质量%的氢化苯乙烯 - 异戊二烯嵌段共聚物和约 10 ~ 约 90 质量%的非官能化 OCP 的混合物的润滑油组合物来润滑。

[0135] 可以将附加的添加剂引入本发明的组合物中以使得特定的性能要求得以满足。可以包含在本发明润滑油组合物中的添加剂实例是金属防锈剂、粘度指数改进剂（不同于聚合物 i、ii 和 / 或 iii）、防腐蚀剂、氧化抑制剂、摩擦改进剂（不同于所述含硫钼化合物）、防沫剂、抗磨剂和降凝剂（不同于聚合物 iii）。在下面进一步详细讨论其中的一些。

[0136] 氧化抑制剂或抗氧化剂可降低矿物油在使用中劣化的趋势。氧化劣化可以通过润滑油中的油泥、金属表面上的漆状沉积物和粘度增长而证实。这些氧化抑制剂包括受阻酚、优选具有 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 烷基侧链的烷基酚硫代酸酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性的酚盐和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃或酯、含磷的酯、硫代氨基甲酸金属盐、如美国专利 US 4, 867, 890 所述的油溶性铜化合物以及含钼的化合物。

[0137] 具有至少两个直接连接到氮上的芳族基团的芳族胺构成了另一类通常用于抗氧化性的化合物。具有至少两个直接与一个胺基氮相连的芳族基团的典型的油溶性芳族胺含有 6 ~ 16 个碳原子。所述胺可以含有两个以上的芳族基团。其中两个芳族基团通过共价键或通过原子或基团（如氧或硫原子或者 -CO-、-SO<sub>2</sub>- 或亚烷基）相连以及两个芳族基团直接与一个胺基氮相连的总共具有至少三个芳族基团的化合物也被认为是具有至少两个直接与所述氮相连的芳族基团的芳族胺。芳族环通常被一个或多个选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氨基、羟基和硝基的取代基取代。任何这种具有至少两个直接与一个胺基氮相连的芳族基团的油溶性芳族胺的量应该优选不超过 0.4 重量%活性成分。

[0138] 优选地，根据本发明的润滑油组合物含有基于润滑油组合物总重量为约 0.05 ~ 约 5 质量%、优选约 0.10 ~ 约 3 质量%、最优选约 0.20 ~ 约 2.5 质量%的酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂或其组合。

[0139] 还可以包括与成品油的其它成分相容的摩擦改进剂和燃料经济性试剂。所述物质的实例包括高级脂肪酸甘油基单酯，如单油酸甘油酯；长链多聚羧酸与二醇的酯，如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯；咪唑啉化合物；以及烷氧基化的烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺，如乙氧基化的牛油胺和乙氧基化的牛油醚胺。一种优选的润滑油组合物含有本发明的

分散剂组合物、基础油和含氮的摩擦改进剂。

[0140] 粘度指数改进剂分散剂既充当粘度指数改进剂又充当分散剂。粘度指数改进剂分散剂的实例包括胺例如多聚胺与烃基取代的一元 - 或二元羧酸的反应产物, 其中该烃基取代基包含足够长度的链以将粘度指数改进性能赋予所述化合物。通常, 粘度指数改进剂分散剂可以是例如乙烯醇的  $C_4-C_{24}$  不饱和酯或者  $C_3-C_{10}$  不饱和一元羧酸或  $C_4-C_{10}$  二羧酸与具有 4 ~ 20 个碳原子的不饱和含氮单体的聚合物; 用胺、羟胺或醇中和的不饱和  $C_3-C_{10}$  一元 - 或二元羧酸与  $C_2-C_{20}$  烯烃的聚合物; 或者乙烯与  $C_3-C_{20}$  烯烃的聚合物, 其通过将  $C_4-C_{20}$  不饱和含氮单体接枝到其上或者通过将不饱和酸接枝到聚合物主链上并且然后使被接枝酸的羧酸基团与胺、羟胺或醇反应而进一步反应。一种优选的润滑油组合物含有本发明的分散剂组成、基础油和粘度指数改进剂分散剂。

[0141] 另外已知为润滑油流动改进剂的降凝剂可降低所述流体可流动或者可以被倾倒的最低温度。这种添加剂是公知的。除了上面描述作为聚合物 (iii) 的化合物之外, 提高所述流体的低温流动性的典型添加剂是富马酸  $C_8-C_{18}$  二烷基酯 / 乙酸乙烯酯共聚物和聚甲基丙烯酸酯。可以借助于聚硅氧烷类的防沫剂例如硅油或者聚二甲基硅氧烷来提供发泡控制。

[0142] 一些上述添加剂可以提供多重效果; 因此例如, 单个添加剂可以用作分散剂 - 氧化抑制剂。这种手段是公知的并且不需要在此进一步阐述。

[0143] 在本发明中可以必要地包含保持共混物的粘度稳定性的添加剂。因此, 尽管含有极性基团的添加剂在预混阶段中可实现适当低的粘度, 但是已经观察到当长期储存时一些组合物的粘度增加。可有效控制这种粘度增加的添加剂包括通过与用于制备前文公开的无灰分散剂的一元 - 或二元羧酸或者酐反应而官能化的长链烃。在另一个优选实施方案中, 本发明的润滑油组合物含有有效量的、通过与一元 - 或二元羧酸或者酐 (例如聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA)) 反应而官能化的长链烃。

[0144] 当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时, 通常将每一添加剂以使得该添加剂能够提供其所希望功能的量混入所述基础油中。当用于曲轴箱润滑油时代表性的有效量的这些添加剂如下文列举的。

[0145]

添加剂	质量% (宽范围)	质量% (优选范围)
分散剂	0.1-20	1-8
金属清净剂	0.1-15	0.2-9
腐蚀抑制剂	0-5	0-1.5
二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1-6	0.1-4
抗氧化剂	0-5	0.01-2.5
降凝剂	0.01-5	0.01-1.5

防沫剂	0-5	0.001-0.15
补充的抗磨剂	0-1.0	0-0.5
摩擦改进剂	0-5	0-1.5
粘度改进剂	0.01-10	0.25-3
基础料	余量	余量

[0146] 本发明的完全配制的低 SAPS 润滑油组合物的硫含量优选为不大于约 0.3 质量%、例如小于约 0.25 质量% (如小于 0.24 质量%)、更优选小于约 0.20 质量%、最优选小于约 0.15 质量% 的硫;磷含量小于 800ppm,例如为 300 ~ 700ppm,更优选为 500 ~ 750ppm,硫酸盐灰分含量小于 1.0 质量%,优选小于 0.8 质量%。优选地,该完全配制的润滑油组合物(润滑粘度油加上所有的添加剂)的 Noack 挥发性不大于 12 质量%,例如不大于 10 质量%,优选不大于 8 质量%。本发明的完全配制的低 SAPS 润滑油组合物优选具有的碱值(BN)为约 10 ~ 约 18,优选约 12 ~ 约 16,更优选约 13 ~ 约 15。

[0147] 尽管制备一种或多种含有添加剂的添加剂浓缩物不是必需的(浓缩物有时被称作添加剂包),但可能希望的是由此可以将几种添加剂同时加入到所述油中以形成润滑油组合物。

[0148] 最终的组合物可以采用 5 ~ 30 质量%、优选 5 ~ 25 质量%、通常为 10 ~ 20 质量% 的浓缩物,其余是润滑粘度油。

[0149] 将参照以下实施例进一步理解本发明,其中除非另外说明,所有份数以重量计,并且其中包括本发明的优选实施方案。

## 实施例

[0150] 制备含有表 2 所示组分的配制润滑油。实施例 1(比较)表示含有完全水杨酸钙清净剂体系和低分子量硼化分散剂的标准“常规 SAPS”润滑油组合物。实施例 2(比较)表示同样含有完全水杨酸钙清净剂体系、但具有降低的过碱性和低分子量硼化分散剂而没有基于镁的清净剂的相应的低 SAPS 配方。实施例 4 和 5(本发明)用少量磺酸镁清净剂代替一部分水杨酸钙清净剂并引入了附加量的高 BN、低分子量分散剂(非硼化)。下文描述了用于对比实验中的清净剂和分散剂:

[0151] “Det. A”过碱性的 168BN 水杨酸钙清净剂;

[0152] “Det. B”中性的 64BN 水杨酸钙清净剂;

[0153] “Det. C”高度过碱性的 400BN 磺酸镁清净剂;

[0154] “Disp. 1”PIBSA/PAM 分散剂;950Mn PIB;1.3 质量%硼;1.2 质量%氮;25BN;

[0155] “Disp. 2”PIBSA/PAM 分散剂;950Mn PIB;2.1 质量%氮;46BN;

[0156] “Disp. 3”PIBSA/PAM 分散剂;1000Mn PIB;1.9 质量%氮;44BN;

[0157] “Disp. 4”PIBSA/PAM 分散剂;450Mn PIB;3.6 质量%氮;90BN。

[0158] 在 III 类基础料中配制每一例举的润滑油并且其含有高分子量分散剂、抗氧化剂、粘度改进剂和润滑油流动改进剂(LOFI)作为“其他添加剂”。每一例举的润滑油表示多

级 10W 40 重型柴油 (HDD) 曲轴箱润滑油。下面列出的量依据所有添加剂 (活性成分 + 稀释油) 的质量%, 并且不以活性成分 (A. I.) 为基准来表示。

[0159] 表 2

[0160]

组分	1(比较)	2(比较)	3(本发明)	4(本发明)
Det(s).	A, B	A, B	A, B, C	A, B, C
总的 Det.	8.62	7.15	7.57	7.57
Disp(s).	1	1	1,2,3	1,3,4
总的 LMW Disp.	1.96	0.80	4.30	7.43
ZDDP	1.47	0.88	1.00	1.00
其他添加剂	18.75	20.70	21.20	17.20
基础料	69.20	70.47	65.93	66.80
总计	100.00	100.00	100.00	100.00

[0161] 实施例 1 ~ 4 的分析结果在表 3 中给出。

[0162] 表 3

[0163]

实验	性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
D4739	TBN	15.84	10.10	13.85	13.22
D874	SASH(质量%)	1.9	1.0	1.0	1.0
D5185	Ca(质量%)	0.48	0.26	0.21	0.21
D5185	Mg(质量%)	----	----	0.04	0.04
D5185	P(质量%)	0.12	0.07	0.08	0.08
D5185	S(质量%)	0.35	0.20	0.23	0.25
D4629	N(质量%)	0.08	0.11	0.23	0.24

[0164] 以 Mack T10 筛选实验评价每一例举的润滑油的性能。结果在表 4 中给出。

[0165] 表 4

[0166]



实验	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	通过/ 失败极限*
平均的 头道环磨损性 (top-ring wear)	$\mu\text{M}$	93	196	126	136	158
平均的 气缸磨损性	$\mu\text{M}$	21.3	17.0	18.8	23.3	32

[0167] \*就 API CI-4/ACEA E6 规格而言

[0168] 以上结果表明,含有水杨酸钙作为唯一清净剂的低 SAPS 润滑油(实施例 2)不能通过 Mack T10 筛选实验的头道环磨损性部分。与此对照,其中清净剂体系联合了水杨酸钙和基于镁的清净剂并且该润滑油还包含以低分子量分散剂形式的无灰 TBN 源的本发明的低 SAPS 润滑油(实施例 3 和实施例 4)可提供实足的通过效果。正如这些数据进一步显示的,引入低含量的镁不会显著地影响气缸磨损性。

[0169] 本文中所述的所有专利、论文和其他材料的披露内容以它们的整体在此到本说明书中作为参考。被描述成“包括”多种限定的组分的组合物将被理解为包括了通过将所确定的多种限定的组分混合而形成的组合物。本发明的原理、优选实施方案和操作模式已经描述在前述的说明书中。然而,由于所披露的实施方案被看作是说明性的而不是限制性的,因此申请人所递交的他们的发明不会被理解为是对所披露的特定实施方案的限制。本领域那些技术人员可以作出改变,只要不偏离本发明的精神。