



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107267255 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710224269.1

C10N 40/25(2006.01)

(22)申请日 2017.04.07

(30)优先权数据

15/094,437 2016.04.08 US

(71)申请人 雅富顿化学公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 C·W·班尼特 M·T·德夫林

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51)Int.Cl.

C10M 163/00(2006.01)

C10M 169/04(2006.01)

C10N 20/02(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 40/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

具有改善的摩擦特性的润滑剂添加剂和润滑剂组合物

(57)摘要

本申请涉及润滑油组合物,降低润滑油组合物的边界摩擦系数的方法,以及改善燃料经济性的方法。润滑油组合物包括基础油;a)含金属的磷抗磨化合物,所述含金属的磷抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于润滑油组合物的总重量;和b)热稠化植物油,所述热稠化植物油不同于基础油。基础油在润滑油组合物中存在的量为约50wt%至约99wt%,基于润滑油组合物的总重量。

1. 润滑油组合物, 包含基础油和以下物质:

a) 二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物, 所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷, 基于所述润滑油组合物的总重量; 和

b) 约0.1wt%至约2wt%的不饱和热稠化植物油, 基于所述润滑油组合物的总重量, 所述不饱和热稠化植物油不同于所述基础油, 其中所述基础油的存在量为约50wt%至约99wt%, 基于所述润滑油组合物的总重量。

2. 权利要求1的润滑油组合物, 其中所述热稠化植物油的存在量为约0.2至约1.0wt%, 基于所述润滑油组合物的总重量。

3. 权利要求1的润滑油组合物, 其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的存在量足以提供以重量计约200至约800ppm的磷, 基于所述润滑油组合物的总重量。

4. 权利要求1的润滑油组合物, 其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物包含以下物质 (A) 和 (B) 的混合物: (A) 源自伯醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物和 (B) 源自仲醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物, 其中基于由 (A) 和 (B) 向所述润滑油组合物提供的磷以重量计的ppm, (A) 与 (B) 的重量比为0:1至约4:1。

5. 权利要求1的润滑油组合物, 其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物源自伯醇与仲醇的混合物。

6. 权利要求1的润滑油组合物, 其中所述热稠化植物油的数均分子量为约400至约5,000道尔顿, 多分散性 (M_w/M_n) 为约1.2至约3.5。

7. 权利要求1的润滑油组合物, 其中所述润滑油组合物为发动机油。

8. 降低润滑油组合物的边界摩擦系数的方法, 所述方法包括用所述润滑油组合物润滑发动机, 所述润滑油组合物包含基础油和以下物质:

a) 二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物, 所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷, 基于所述润滑油组合物的总重量, 和

b) 约0.1wt%至约2wt%的不饱和热稠化植物油, 基于所述润滑油组合物的总重量, 所述不饱和热稠化植物油不同于所述基础油, 其中所述基础油的存在量为约50wt%至约99wt%, 基于所述润滑油组合物的总重量。

9. 权利要求8的方法, 其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物包含以下物质 (A) 和 (B) 的混合物: (A) 源自伯醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物和 (B) 源自仲醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物, 其中基于由 (A) 和 (B) 向所述润滑油组合物提供的磷以重量计的ppm, (A) 与 (B) 的重量比为0:1至约4:1。

10. 改善车辆的燃料经济性的方法, 所述方法包括用润滑油组合物润滑车辆的发动机, 所述润滑油组合物包含基础油和以下物质:

a) 二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物, 所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷, 基于所述润滑油组合物的总重量, 和

b) 约0.1wt%至约2wt%的不饱和热稠化植物油, 基于所述润滑油组合物的总重量, 所述不饱和热稠化植物油不同于所述基础油, 其中所述基础油的存在量为约50wt%至约99wt%, 基于所述润滑油组合物的总重量。

具有改善的摩擦特性的润滑剂添加剂和润滑剂组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及润滑剂添加剂和润滑剂组合物,所述润滑剂添加剂和润滑剂组合物为发动机润滑油和齿轮应用提供改善的摩擦特性。具体来说,本申请涉及含金属的磷抗磨剂和聚合植物油的独特组合,从而为润滑剂组合物提供协同改善的边界摩擦特性。

背景技术

[0002] 近年来,人们越来越关注制备节能润滑部件。此外,现代发动机润滑油规格标准要求标明润滑剂在标准发动机试验中的燃料效率。已知润滑油膜的厚度和摩擦特性影响油品的燃料经济性。

[0003] 当机器(发动机、齿轮系统或变速器)中的摩擦面进行接触时,存在阻滞表面运动的摩擦力。该摩擦力称作边界摩擦,边界摩擦降低机器的效率。可以使用高频往复试验机(HFRR)测量润滑剂组合物的边界摩擦系数。已知HFRR测量的边界摩擦与车辆燃料效率有关。由确定的边界润滑状态摩擦系数(COF)来反映润滑剂组合物降低边界层摩擦的能力。值越低,表示摩擦力越小,以及因此改善的燃料经济性。

发明内容

[0004] 本申请涉及润滑油组合物,降低润滑油组合物的边界摩擦系数的方法,以及改善燃料经济性的方法。润滑油组合物包括基础油;a)含金属的磷抗磨化合物,所述含金属的磷抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量;和b)热稠化植物油,所述热稠化植物油不同于基础油。基础油在润滑油组合物中存在的量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0005] 本申请的另一个实施方式提供降低润滑油组合物的边界摩擦系数的方法。所述方法包括用润滑油组合物润滑发动机,所述润滑油组合物包含基础油;a)含金属的磷抗磨化合物,所述含金属的磷抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量;和b)热稠化植物油,所述热稠化植物油不同于基础油。基础油在润滑油组合物中的存在量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0006] 本申请的再另一个实施方式提供改善车辆的燃料经济性的方法。所述方法包括用润滑油组合物润滑车辆的发动机,所述润滑油组合物包括基础油;a)含金属的磷抗磨化合物,所述含金属的磷抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量;和b)热稠化植物油,所述热稠化植物油不同于基础油。基础油在润滑油组合物中的存在量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0007] 在一些实施方式中,热稠化植物油在润滑剂组合物中的量足以提供约0.1至约2.0wt%的热稠化植物油、例如约0.2至约1.0wt%的热稠化植物油,基于所述润滑剂组合物的总重量。

[0008] 在一些实施方式中,所述热稠化植物油的数均分子量为约400至约5,000道尔顿,多分散性(M_w/M_n)为约1.2至约3.5。

[0009] 在一些实施方式中,含金属的磷抗磨化合物包括(A)源自伯醇的含金属的磷抗磨化合物和(B)源自仲醇的含金属的磷抗磨化合物的混合物,其中基于由(A)和(B)向所述润滑油组合物提供的磷以重量计的ppm,(A)与(B)的重量比为0:1至约4:1。在其他实施方式中,所述含金属的磷抗磨化合物源自伯醇与仲醇的混合物。在其他实施方式中,所述含金属的磷抗磨化合物的存在量足以为润滑剂组合物提供以重量计约200至约800ppm的磷,基于所述润滑剂组合物的总重量。

[0010] 在一些实施方式中,基础油在润滑剂组合物中存在的量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑剂组合物的总重量。

[0011] 本申请所述添加剂和方法所预料不到的优点在于,通过含金属的磷抗磨化合物和热稠化植物油的组合降低边界摩擦系数,使得这样得到的边界系数协同地低于在不存在热稠化植物油下由含金属的磷抗磨化合物所得到的边界系数或在不存在含金属的磷抗磨化合物下由热稠化植物油所得到的边界系数。也预料不到的是,在基础油中以如此低浓度存在的热稠化植物油与含金属的磷抗磨化合物进行组合,能够协同降低边界摩擦系数。含有植物油的典型组合物包含远多于10wt%的植物油组分。

具体实施方式

[0012] 术语的定义

[0013] 提供以下术语的定义从而阐明本申请使用的一些术语的含义。

[0014] 关于包含主要量的基础油连同少数量的添加剂组合物的成品润滑产品,认为以下术语是同义的、可完全互换的术语:“油组合物”、“润滑组合物(lubrication composition)”、“润滑油组合物”、“润滑油”、“润滑剂组合物”、“润滑组合物(lubricating composition)”、“完全配制的润滑剂组合物”、“润滑剂”、“曲轴箱油”、“曲轴箱润滑剂”、“发动机油”、“发动机润滑剂”、“车用油”和“车用润滑剂”。

[0015] 关于润滑组合物中除去主要量基础油原料混合物以外的部分,认为本申请使用的以下术语为同义的、可完全互换的术语:“添加剂包”、“添加剂浓缩物”、“添加剂组合物”、“发动机油添加剂包”、“发动机油添加剂浓缩物”、“曲轴箱添加剂包”、“曲轴箱添加剂浓缩物”、“车用油添加剂包”、“车用油浓缩物”。添加剂包可以包括或不包括粘度指数改进剂或倾点降低剂。

[0016] 本申请使用的术语“烃基取代基”或“烃基”依照本领域技术人员公知的普通含义进行使用。具体来说,其是指具有与分子的剩余部分直接连接的碳原子且主要具有烃特性的基团。烃基的实例包括:

[0017] (a) 烃取代基,即,脂族(例如烷基或烯基)、脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,及芳族取代、脂族取代和脂环族取代的芳族取代基,以及其中环通过分子的另一部分完整形成的环状取代基(例如两个取代基共同形成脂环族部分);

[0018] (b) 取代的烃取代基,即,含有非烃基团的取代基,该非烃基团在本申请的上下文中不改变主要的烃取代基(例如,卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、氨基、烷基氨基和亚磺酰基(sulfoxy));和

[0019] (c) 含杂原子的取代基,即下述取代基,其尽管在本申请的上下文中主要具有烃特性,但是在否则全由碳原子组成的环或链中包含除碳以外的杂原子。杂原子可以包括硫、氧

和氮,并且涉及下述取代基,例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。一般说来,在烃基中每十个碳原子会存在至多两个、例如至多一个非烃取代基;通常,在烃基中不存在非烃取代基。

[0020] 除非另外明确指明,否则本申请使用的术语“重量百分比”是指所述组分相对于整个组合物的重量的百分比。

[0021] 本申请使用的术语“可溶的”、“油溶的”或“可分散的”可以但并非必须表示,化合物或添加剂可按所有比例可溶于、可溶解于、可混溶于或能够悬浮于油中。但是,上述术语的确意味着,化合物或添加剂例如可溶于、可悬浮于、可溶解于或可稳定分散于油中的程度足以发挥它们在使用油的环境中所预期的作用。此外,如果需要,另外混入其他添加剂也可以允许混入较高含量的特定添加剂。

[0022] 本申请使用的术语“TBN”用于表示通过ASTM D2896或ASTM D4739方法测量的以mg KOH/g计的总碱值。

[0023] 本申请使用的术语“烷基”是指直链、支化、环状和/或取代的具有约1个至约100个碳原子的饱和链部分。

[0024] 本申请使用的术语“烯基”是指直链、支化、环状和/或取代的具有约3个至约10个碳原子的不饱和链部分。

[0025] 本申请使用的术语“芳基”是指单环和多环芳族化合物,所述单环和多环芳族化合物可以包括烷基、烯基、烷基芳基、氨基、羟基、烷氧基、卤素取代基和/或杂原子,所述杂原子包括但不限于氮、氧和硫。

[0026] 本说明书中的润滑剂、组分的组合、或单独组分可以适宜用于各种类型的内燃机。适宜的发动机类型可以包括但不限于,重型柴油机、乘用车、轻型柴油机、中速柴油机或船用发动机。内燃机可以为柴油燃料发动机、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机、生物燃料发动机、混合柴油/生物燃料发动机、混合汽油/生物燃料发动机、酒精燃料发动机、混合汽油/酒精燃料发动机、压缩天然气(CNG)燃料发动机,或其混合物。内燃机也可以与电力电源或电池电源组合使用。这样配置的发动机通常称为混合动力发动机。内燃机可以为二冲程发动机、四冲程发动机或旋子发动机。适宜的内燃机包括船用柴油发动机、航空活塞发动机、低负载柴油发动机,以及摩托车发动机、汽车发动机、机车发动机和卡车发动机。

[0027] 内燃机可以包含由以下中的一种或多种制成的部件:铝合金、铅、锡、铜、铸铁、镁、陶瓷、不锈钢、复合材料和/或其混合物。所述部件可以涂布有例如以下物质:类金刚石碳涂层、润滑的涂层、含磷涂层、含钼涂层、石墨涂层、含纳米颗粒涂层和/或其混合物。铝合金可以包括硅酸铝、氧化铝或其他陶瓷材料。在一个实施方式中,铝合金为硅酸铝表面。本申请使用的术语“铝合金”意在与“铝复合材料”同义,其用于描述包含铝的一个部件或表面与另一个部件在微观水平上或接近微水平上混杂或反应,而不管其具体结构如何。这包括任何常规的与除铝以外金属的合金,以及具有非金属元素或化合物(例如具有陶瓷样材料)的复合材料或类合金结构。

[0028] 用于内燃机的润滑剂组合物可以是适用于任何发动机的润滑剂,而不管硫、磷或硫酸盐灰分(ASTM D-874)的含量如何。发动机油润滑剂的硫含量可以为约1wt%或更少、或约0.8wt%或更少、或约0.5wt%或更少、或约0.3wt%或更少。在一个实施方式中,硫含量可以为约0.001wt%至约0.5wt%、或约0.01wt%至约0.3wt%。磷含量可以为约0.2wt%或更

少、或约0.1wt%或更少、或约0.085wt%或更少、或约0.08wt%或更少,或甚至约0.06wt%或更少,约0.055wt%或更少、或约0.05wt%或更少。在一个实施方式中,磷含量可以为约50ppm至约1000ppm、或约325ppm至约850ppm。总的硫酸盐灰分含量可以为约2wt%或更少、或约1.5wt%或更少、或约1.1wt%或更少、或约1wt%或更少、或约0.8wt%或更少、或约0.5wt%或更少。在一个实施方式中,硫酸盐灰分含量可以为约0.05wt%至约0.9wt%、或约0.1wt%(或约0.2wt%)至约0.45wt%。在另一实施方式中,硫含量可以为约0.4wt%或更少,磷含量可以为约0.08wt%或更少,硫酸盐灰分为约1wt%或更少。再在另一实施方式中,硫含量可以为约0.3wt%或更少,磷含量为约0.05wt%或更少,硫酸盐灰分可以为约0.8wt%或更少。

[0029] 在一个实施方式中,润滑组合物为发动机油,其中润滑组合物可以具有(i)约0.5wt%或更少的硫含量,(ii)约0.1wt%或更少的磷含量,和(iii)约1.5wt%或更少的硫酸盐灰分含量。

[0030] 在一个实施方式中,润滑组合物适用于二冲程或四冲程船用柴油内燃机。在一个实施方式中,船用柴油燃烧发动机为二冲程发动机。

[0031] 此外,本说明书中的润滑剂可以适宜于满足一种或多种行业规范要求,例如ILSAC GF-3、GF-4、GF-5、GF-6、PC-11、CI-4、CJ-4、ACEA A1/B1、A2/B2、A3/B3、A5/B5、C1、C2、C3、C4、E4/E6/E7/E9、Euro 5/6、Jaso DL-1、Low SAPS、Mid SAPS、或原始设备制造商规格标准例如Dexos™1、Dexos™2、MB-Approval 229.51/229.31、VW 502.00、503.00/503.01、504.00、505.00、506.00/506.01、507.00、BMW Longlife-04、Porsche C30、Peugeot Citroën Automobiles B71 2290、Ford WSS-M2C153-H、WSS-M2C930-A、WSS-M2C945-A、WSS-M2C913A、WSS-M2C913-B、WSS-M2C913-C、GM6094-M、Chrysler MS-6395、或本申请未提及的任何过去或将来的PCMO或HDD规格标准。在一些实施方式中,对于乘用车车用油(PCMO)应用,磷在成品流体中的量为1000ppm或更少、或900ppm或更少、或800ppm或更少。

[0032] 其他五金件可能不适宜使用本申请披露的润滑剂。“功能流体”为涵盖各种流体的术语,所述流体包括但不限于拖拉机液压流体;动力传送液体,所述动力传送液体包括自动传送液体、无级变速传送液体和手动变速箱液体;液压流体,所述液压流体包括拖拉机液压流体、某些齿轮油、动力转向液、用于风力涡轮机、压缩机的流体、某些工业流体和与动力传动部件有关的流体。应该注意的是,在这些流体例如自动传送液体的每一种中,由于具有不同设计的各种传动装置存在各种不同类型的流体,由此导致需要具有明显不同的功能特性的流体。这与术语“润滑流体”形成对比,所述润滑流体不用于产生或传输动力。

[0033] 例如,关于拖拉机液压流体,这些流体为在拖拉机中用于除了润滑发动机之外的所有润滑剂应用的通用产品。这些润滑应用可以包括润滑变速箱、动力输出装置和离合器、后轴、减速齿轮、湿式制动器和液压附件。

[0034] 本申请提供新型的润滑油共混物,特别配制所述润滑油共混物以用作汽车曲轴箱润滑剂。本申请的实施方式可以提供润滑油,所述润滑油适用于曲轴箱应用且具有以下特性方面的改善:加气作用、酒精燃料相容性、抗氧化能力、抗磨性能、生物燃料相容性、减泡性质、减摩性、燃料经济性、防预燃性、防锈作用、油泥和/或碳烟分散性、和耐水性。

[0035] 本申请的发动机油可以如下配制:向适宜的基础油制剂中添加一种或多种如下详述的添加剂。添加剂可以按添加剂包(或浓缩物)的形式与基础油进行组合,或者,添加剂可

以单独与基础油进行组合。完全配制的发动机油可以展现出改善的性能，基于添加的添加剂以及它们各自的比例。

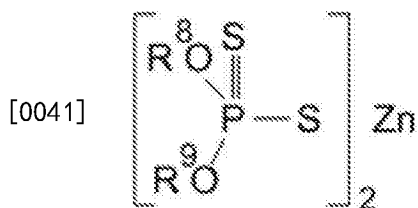
[0036] 本申请的另外细节和优点将在随后的说明书中进行部分说明，和/或可以通过实施本申请获知。本申请的细节和优点可以借助于所附权利要求中特定指出的要素和组合来实现和达到。要理解的是，前述一般性描述和以下详述两者均仅为示例性和说明性的，并不限制请求保护的公开内容。

[0037] 含金属的磷抗磨组分

[0038] 如上所述，本申请涉及润滑剂添加剂，降低润滑剂组合物的边界摩擦系数的方法，以及改善燃料经济性的方法。本申请所述添加剂和方法的一种重要组分是源自至少一种仲醇的含金属的磷抗磨化合物。这种抗磨剂通常包括二烷基二硫代磷酸金属盐，其中金属可以为碱金属或碱土金属，或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。锌盐最常用于润滑油。

[0039] 二烷基二硫代磷酸金属盐可以根据已知技术如下制备：首先，通常通过一种或多种醇或酐与 P_2S_5 反应来形成二烷基二硫代磷酸(DDPA)，然后，用金属化合物中和所形成的DDPA。例如，二硫代磷酸可以如下制备：使伯醇、仲醇、或伯醇和仲醇的混合物与 P_2S_5 进行反应。为了制备金属盐，可以使用任何碱性或中性金属化合物，但是最通常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。商业的添加剂常常包含过量的金属，这是由于在中和反应中使用过量的碱性金属化合物。

[0040] 通常使用的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐，其可以由下式表示：



[0042] 其中 R^8 和 R^9 可以为相同或不同的烃基，所述烃基含有1个到18个、通常2个到12个碳原子，包括基团例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团。作为 R^8 和 R^9 基团，特别可取的是具有2个到8个碳原子的烷基。因此，基团可以例如为，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，二硫代磷酸中碳原子(即 R^8 和 R^9)的总个数将通常为约5个或更大。因此，二烷基二硫代磷酸锌可以包括二烷基二硫代磷酸锌。

[0043] 为了使通过ZDDP引入到润滑油组合物中的磷的量限制到至多0.1wt% (1000ppm)，添加到润滑油组合物的ZDDP的量应该可取地为不大于约1.3wt%，基于润滑油组合物的总重量。例如，基于磷的抗磨剂在润滑组合物中的存在量可以足以提供以重量计约200至约1000ppm的磷，基于所述润滑剂组合物的总重量。作为一个进一步的实例，基于磷的抗磨剂在润滑组合物中的存在量可以足以向完全配制的润滑剂组合物提供以重量计约400至约800ppm的磷。

[0044] 根据本申请的实施方式，所述含金属的磷抗磨化合物可以包括由伯醇制备的化合物和由仲醇制备的化合物或由伯醇和仲醇的组合制备的化合物。换句话说，含金属的磷抗

磨组分包括至少一种包含源自仲醇的部分的化合物。因此,含金属的磷组分可以包括(A)源自伯醇的含金属的磷抗磨化合物和(B)源自仲醇的含金属的磷抗磨化合物的混合物,其中基于由(A)和(B)向所述润滑剂组合物提供的磷以重量计的ppm,(A)与(B)的重量比为0:1至约4:1,例如约0.25:1至约3:1、或约0.5:1至约2:1,或1:1。

[0045] 在另一实施方式中,含金属的磷抗磨组分可以源自伯醇与仲醇的混合物,使得该组分中的源自伯醇的部分与源自仲醇的部分的摩尔比为约0.25:1至约4:1。

[0046] 热稠化植物油组分

[0047] 本申请所述添加剂和方法的另一种重要组分为热聚合植物油。热聚合油,也称为热稠化油,由不饱和甘油三酯油(unsaturated triacylglycerol oil)通过如下制备:保持温度在约288°C至约316°C之间(取决于油),直到得到具有所需粘度的产物(一般说来,较高温度对应于较高粘度)。通常将鱼油进行热聚合,但是亚麻子油、红花油和大豆油为最经常使用的不饱和油。聚合油的粘度使用加氏粘度法(Gardner Holdt viscosity)在量度范围A-5到Z-10进行量化。反应过程中,不饱和甘油三酯反应形成聚合物。随着聚合的发生,甘油三酯单元之间形成新的碳-碳键。起始原料例如大豆油的平均分子量为约780。热聚合之后,平均分子量显著增加。

[0048] 典型的聚合油仍然含有高数值的不饱和度。热稠化亚麻子油的碘值("IV")为约115-150。聚合油在室温为反应性的粘性液体。

[0049] 存在两种方法用于较大规模地将植物油聚合,这两种方法均为自由基引发的方法:热聚合和空气吹制聚合(air blown polymerization)。通过在290-330°C的极高温度在存在或不存在催化剂例如葱醌下简单加热植物油,进行热聚合(称作热稠化聚合(heat bodied polymerization))。以收率75-80%形成植物油的粘性液体聚合物,由于热降解导致损失20-25%的挥发性有机化合物。第二种方法也在工业中用于“吹制油”,所述方法包括在100-110°C的温度使空气鼓泡通过植物油达相对较长的时间(30-50小时),得到粘性液体聚合物。遗憾的是,在该方法中,由于空气氧化脂肪酸链而形成许多不需要的有机基团,例如:羟基、羧基、醛、酮、氢过氧化物。由于释电子取代基(脂肪酸链的烷基片段)的1,2-取代,植物油的内部双键富含电子,因此植物油的内部双键容易受到缺电子物类例如有机基团和阳离子的攻击。

[0050] 植物油的阳离子聚合为老方法。植物油的阳离子聚合描述于两篇旧的专利中。第一篇专利描述了在130°C在2.8wt%作为催化剂的BF₃存在下植物油的聚合。通过前述方法得到植物油的液体聚合物,所述植物油的液体聚合物的粘度比原植物油的粘度高,是原植物油的粘度的5倍。第二篇专利描述了在70°C在2wt%作为催化剂的BF₃存在下在50-80小时的过程中植物油的聚合。爱荷华州立大学的Larock用乙烯基单体进行植物油与其他油(鱼油、桐油等)的阳离子共聚以及植物油的阳离子均聚,所述乙烯基单体例如苯乙烯、二乙烯基苯、降冰片烯、二环戊二烯。他们使用以下条件:4-7wt%的BF₃·Et₂O作为催化剂和110°C,从而得到具有某些关注性质的固体聚合物。在来自皮奥里亚(美国)的研究所NCAUR,由Sevim Erhan科研组成功研发了在110-140°C在超临界二氧化碳中通过2wt%BF₃·Et₂O引发植物油的阳离子聚合。

[0051] 本申请涉及热聚合植物油(热稠化植物油),以及涉及这种热聚合植物油作为在润滑油组合物中的添加剂的用途。在润滑油组合物中用作添加剂的热稠化植物油的存在量通

常上达至热稠化植物油在基础油中的溶解度。因此,热稠化植物油可以为约0.1至小于10wt%、例如约0.15至约2wt%或约0.2至约1.0wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。本申请所述热稠化植物油的数均分子量通常为约400至约5,000道尔顿,例如约600至约3,000道尔顿、或约800至约2,500道尔顿,特别为约1,200至约1,600道尔顿。热稠化植物油的多分散性(M_w/M_n)为约1.2至约3.5,例如约1.5至约3.0、或约1.7至约2.9。

[0052] 基础油

[0053] 在本申请润滑油组合物中使用的基础油可以选自美国石油协会(API, American Petroleum Institute)基础油互换准则规定的第I-V组的任何基础油。五组基础油如下:

[0054] 表1

[0055]

基础油类别	硫(%)		饱和度(%)	粘度指数
第 I 组	> 0.03	和/或	<90	80 至 120
第 II 组	≤0.03	和	≥90	80 至 120
第 III 组	≤0.03	和	≥90	≥120
第 IV 组	所有聚 α -烯烃(PAO)			
第 V 组	不包括在第 I、II、III 或 IV 组中的所有其他基础油			

[0056] 第I、II和III组为矿物油工艺原料。第IV组基础油包含真正的合成分子物类,其通过烯键式不饱和烃的聚合来制备。许多第V组基础油也为真正的合成产品,并且可以包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、烷基化芳族化合物、聚磷酸酯、聚乙烯基醚和/或聚苯醚等,但是也可以为天然存在的油,例如植物油。应该注意的是,尽管第III组基础油源自矿物油,但这些流体经历的严格加工使得它们的物理性质非常类似于某些真正合成物,例如PAO。因此,工业中源自第III组基础油的油可以称为合成流体。

[0057] 在披露的润滑油组合物中使用的基础油可以为矿物油、动物油、植物油、合成油或其混合物。适宜的油可以源自加氢裂化油、氢化油、加氢精制油、未精制油、精制油和再精制油,及其混合物。

[0058] 未精制油为源自天然来源、矿物来源或合成来源的那些油,其未经或经过了极少的进一步纯化处理。精制油类似于未精制油,不同之处在于精制油已在一个或多个纯化步骤中经受处理,这可以改善一种或多种性质。适宜的纯化技术的实例为溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、和渗滤等。可以使用或不使用精制到食用品质的油。食用油也可以称作白油。在一些实施方式中,润滑油组合物不含食用油或白油。

[0059] 再精制油也称为再生或再加工(reprocessed)油。与精制油使用相同或相似的方法而类似地得到这些油。这些油经常通过涉及去除用过的添加剂和油分解产物的技术进行另外加工。

[0060] 油可以包括通过对植物和动物提炼得到的油或来自植物和动物的油或任何其混

合物。例如,这种油可以包括但不限于,蓖麻油、猪油、橄榄油、花生油、玉米油、大豆油和亚麻子油,以及矿物润滑油,例如煤油以及链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类型的溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。如果需要,这种油可以为部分或完全氢化的。也可以使用源自煤或页岩的油。

[0061] 有用的合成润滑油可以包括烃油例如聚合的、低聚的或共聚的烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物);聚(1-己烯),聚(1-辛烯),1-癸烯的三聚体或低聚物,例如聚(1-癸烯),这种物质常称为 α -烯烃,以及它们的混合物;烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯);聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化聚苯);二苯基烷烃、烷基化二苯基烷烃、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚,及其衍生物、类似物或同系物或其混合物。聚 α -烯烃通常为氢化物质。

[0062] 其他合成润滑油包括含磷酸的多元醇酯、二酯、液体酯(例如磷酸三(甲苯)酯、磷酸三辛酯和癸烷磷酸的二乙基酯),或聚四氢呋喃。合成油可以通过费-托(Fischer-Tropsch)反应制备,并且通常可以为加氢异构化的费-托法合成的烃类或蜡类。在一个实施方式中,可以通过费-托气液合成步骤以及其他气液油来制备油。

[0063] 在一些实施方式中,基础油不是植物油。在其他实施方式中,基础油选自第I组、第II组、第III组或第IV组基础油中的一种或多种。

[0064] 具有润滑粘度的油的存在量可以为100wt%减去前述添加剂组分与其他性能添加剂组合的总和后所剩余的余量,所述性能添加剂包括粘度指数改进剂和/或倾点降低剂和/或其他前处理添加剂(top treat additives)。例如,具有润滑粘度的油在成品流体中的存在量可以为主要量,例如大于约50wt%、大于约60wt%、大于约70wt%、大于约80wt%、大于约85wt%、或大于约90wt%。

[0065] 抗氧化剂

[0066] 本申请的润滑油组合物也可以任选包含一种或多种抗氧化剂。抗氧化剂化合物为已知的,并且包括例如,酚盐/酯、酚硫醚、硫化烯烃、硫磷化萘烯、硫化酯、芳族胺、烷基化二苯胺(例如壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、苯基- α -萘胺、烷基化苯基- α -萘胺、非芳族受阻胺、酚、受阻酚、油溶性钼化合物、高分子抗氧化剂,或其混合物。可以单独或组合使用抗氧化剂化合物。除了聚合植物油之外,还可以使用抗氧化剂。

[0067] 受阻酚抗氧化剂可以包含仲丁基和/或叔丁基基团作为空间位阻基团。酚基可以进一步取代有烃基和/或与第二芳族基团连接的桥联基。适宜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。在一个实施方式中,受阻酚抗氧化剂可以为酯,并且可以包括例如,购自BASF的IRGANOX™L-135,或由2,6-二叔丁基苯酚和丙烯酸烷基酯(其中烷基可以包含约1至约18个碳原子、或约2至约12个碳原子、或约2至约8个碳原子、或约2至约6个碳原子、或约4个碳原子)得到的加成产物。其他可商购的受阻酚抗氧化剂可以为酯,并且可以包括ETHANOX™ 4716,其购自Albemarle Corporation。

[0068] 有用的抗氧化剂可以包括二芳基胺和高分子量酚。在一个实施方式中,润滑油组合物可以包含二芳基胺和高分子量酚的混合物,使得抗氧化剂各自的存在量可以足以提供至多约5wt%的抗氧化剂,基于润滑油组合物的最终重量。在一个实施方式中,抗氧化剂可

以为约0.3至约1.5wt%的二芳基胺和约0.4至约2.5wt%的高分子量酚的混合物,基于润滑油组合物的最终重量。

[0069] 可以硫化形成硫化烯烃的适宜烯烃的实例包括丙烯、丁烯、异丁烯、聚异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、十五碳烯、十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十碳烯或它们的混合物。在一个实施方式中,十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十碳烯或它们的混合物和它们的二聚体、三聚体和四聚体是特别有用的烯烃。或者,烯烃可以为二烯例如1,3-丁二烯与不饱和酯例如丙烯酸丁酯的狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加成物。

[0070] 其他种类的硫化烯烃包括硫化脂肪酸和它们的酯。脂肪酸经常得自植物油或动物油,并且通常包含约4个至约22个碳原子。适宜的脂肪酸和它们的酯的实例包括甘油三酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或它们的混合物。脂肪酸经常得自猪油、妥尔油、花生油、大豆油、棉子油、葵花籽油或它们的混合物。脂肪酸和/或酯可以与烯烃例如 α -烯烃混合在一起。

[0071] 一种或多种抗氧化剂的存在量可以为约0wt%至约20wt%、或约0.1wt%至约10wt%、或约1wt%至约5wt%,基于润滑油组合物。

[0072] 辅助抗磨剂

[0073] 本申请的润滑油组合物也可以任选包含一种或多种辅助抗磨剂。适宜的辅助抗磨剂的实例包括但不限于,硫代磷酸金属盐、其磷酸酯或盐;磷酸酯;亚磷酸酯/盐;含磷羧酸酯、醚或酰胺;硫化烯烃;含硫代氨基甲酸酯基化合物,其包括硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶联的硫代氨基甲酸酯、和二(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫醚;及其混合物。含磷抗磨剂更充分地描述于欧洲专利612 839中。

[0074] 适宜的抗磨剂的进一步实例包括钛化合物、酒石酸酯/盐、酒石酰亚胺(tartrimide)、磷化合物的油溶性胺盐、硫化烯烃、亚磷酸酯(例如亚磷酸二丁酯)、磷酸酯/盐、含硫代氨基甲酸酯基的化合物,所述含硫代氨基甲酸酯基的化合物例如为硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酰胺、硫代氨基甲酸醚(thiocarbamic ethers)、亚烷基偶联的硫代氨基甲酸酯类化合物和二(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫醚。酒石酸酯或酒石酰亚胺可以包含烷基酯基团,其中烷基上碳原子的总数可以为至少8个。在一个实施方式中,抗磨剂可以包括柠檬酸酯/盐。

[0075] 辅助抗磨剂的存在量可以为占润滑油组合物的约0wt%至约10wt%、或约0.01wt%至约5wt%、或约0.05wt%至约2wt%、或约0.1wt%至约1wt%。

[0076] 含硼化合物

[0077] 本申请的润滑油组合物可以任选包含一种或多种含硼化合物。

[0078] 含硼化合物的实例包括硼酸酯、硼化脂肪胺、硼化环氧化物、硼化洗涤剂 and 硼化分散剂,所述硼化分散剂例如硼化琥珀酰亚胺分散剂,如美国专利号5,883,057中披露的。

[0079] 如果存在,含硼化合物的使用量可以足以提供至多约8wt%、约0.01wt%至约7wt%、约0.05wt%至约5wt%、或约0.1wt%至约3wt%的硼,基于润滑油组合物。

[0080] 洗涤剂

[0081] 润滑油组合物可以任选进一步包含一种或多种中性、低碱性或高碱性洗涤剂,及其混合物。适宜的洗涤剂基体物包括酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、杯芳烃酸盐(calixarates)、萨利克拉特(salixarates)、水杨酸盐、羧酸、磷酸、单硫代磷酸和/或二硫代磷酸、烷基酚、

硫偶联的烷基酚化合物、或亚甲基桥联酚。适宜的洗涤剂 and 它们的制备方法更详细描述于众多专利公开中,包括US 7,732,390和其中引用的参考文献。洗涤剂基体物可以用碱金属或碱土金属进行盐化,所述碱金属或碱土金属例如但不限于,钙、镁、钾、钠、锂、钡、或其混合物。在一些实施方式中,洗涤剂不含钡。适宜的洗涤剂可以包括石油磺酸和长链单烷基芳基磺酸或二烷基芳基磺酸(其中芳基为苄基、甲基和二甲基)的碱金属或碱土金属盐。适宜的洗涤剂的实例包括但不限于,苯酚钙、含硫苯酚钙、磺酸钙、杯芳烃酸钙、萨利克拉特钙(calcium salixarates)、水杨酸钙、羧酸钙、磷酸钙、单硫代和/或二硫代磷酸钙、烷基苯酚钙、硫偶联的烷基苯酚钙化合物、亚甲基桥联的苯酚钙、苯酚镁、含硫苯酚镁、磺酸镁、杯芳烃酸镁、萨利克拉特镁(magnesium calixarates)、水杨酸镁、羧酸镁、磷酸镁、单硫代和/或二硫代磷酸镁、烷基苯酚镁、硫偶联的烷基苯酚镁化合物、亚甲基桥联的苯酚镁、苯酚钠、含硫苯酚钠、磺酸钠、杯芳烃酸钠、萨利克拉特钠(sodium salixarates)、水杨酸钠、羧酸钠、磷酸钠、单硫代和/或二硫代磷酸钠、烷基苯酚钠、硫偶联的烷基苯酚钠化合物、或亚甲基桥联的苯酚钠。

[0082] 高碱性洗涤剂添加剂在本领域公知的,并且可以为碱金属或碱土金属高碱性洗涤剂添加剂。这种洗涤剂添加剂可以如下制备:使金属氧化物或金属氢氧化物与基体物和二氧化碳气体反应。基体物通常为酸,例如脂族取代的磺酸、脂族取代的羧酸、或脂族取代的苯酚等酸。

[0083] 术语“高碱性”涉及金属盐,例如磺酸、羧酸和酚的金属盐,其中金属的存在量超过化学计量的量。这种盐的转化率可以超过100%(即,这种盐可以包含高于将酸转化为其“正盐”、“中性盐”所需的100%理论量的金属)。表述“金属比”通常缩写为MR,其用于根据已知的化学反应性和化学计量指明金属在高碱性盐中的总化学当量与金属在中性盐中的化学当量两者的比率。在正盐或中性盐中,金属比为1,在高碱性盐中,MR大于1。它们通常称为高碱性、超碱性、或过碱性盐,并且可以为有机硫酸、羧酸、或酚的盐。

[0084] 适宜的高碱性洗涤剂的实例包括但不限于,高碱性苯酚钙、高碱性含硫苯酚钙、高碱性磺酸钙、高碱性杯芳烃酸钙、高碱性萨利克拉特钙、高碱性水杨酸钙、高碱性羧酸钙、高碱性磷酸钙、高碱性单硫代和/或二硫代磷酸钙、高碱性烷基苯酚钙、高碱性硫偶联的烷基苯酚钙化合物、高碱性亚甲基桥联的苯酚钙、高碱性苯酚镁、高碱性含硫苯酚镁、高碱性磺酸镁、高碱性杯芳烃酸镁、高碱性萨利克拉特镁、高碱性水杨酸镁、高碱性羧酸镁、高碱性磷酸镁、高碱性单硫代和/或二硫代磷酸镁、高碱性烷基苯酚镁、高碱性硫偶联的烷基苯酚镁化合物,或高碱性亚甲基桥联的苯酚镁。

[0085] 高碱性洗涤剂具有的金属与基体物的比率可以为1:1:1、或2:1、或4:1、或5:1、或7:1、或10:1。

[0086] 在一些实施方式中,洗涤剂有效减少或防止发动机生锈。

[0087] 洗涤剂的存在量可以为约0wt%至约10wt%、或约0.1wt%至约8wt%、或约1wt%至约4wt%、或大于约4wt%至约8wt%。

[0088] 分散剂

[0089] 润滑油组合物可以任选进一步包含一种或多种分散剂或其混合物。分散剂经常称为无灰型分散剂,因为在润滑油组合物中混合之前,分散剂不包含成灰金属并且它们在添加至润滑油时通常不会带来任何灰。无灰型分散剂的特征在于,极性基团与相对高分子量

烃链连接。典型的无灰分散剂包括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,其中聚异丁烯取代基的数均分子量为约350至约50,000、或约350至约5,000、或约350至约3,000。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备披露于例如美国专利号7,897,696或美国专利号4,234,435。可以由含有约2个至约16个、或约2个至约8个、或约2个至约6个碳原子的可聚合单体制备聚烯烃。琥珀酰亚胺分散剂通常为由多胺(通常为聚(乙烯胺))形成的酰亚胺。

[0090] 在一个实施方式中,本申请进一步包含至少一种源自聚异丁烯的聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂,所述聚异丁烯的数均分子量为约350至约50,000、或约350至约5000、或约350至约3000。聚异丁烯琥珀酰亚胺可以单独使用或与其他分散剂组合使用。

[0091] 在一些实施方式中,当包括聚异丁烯时,聚异丁烯可以具有含量大于50mol%、大于60mol%、大于70mol%、大于80mol%、或大于90mol%的末端双键。这种聚异丁烯(PIB)也称为高反应性PIB("HR-PIB")。数均分子量为约800至约5000的HR-PIB适宜用于本申请的实施方式。常规PIB通常具有含量小于50mol%、小于40mol%、小于30mol%、小于20mol%、或小于10mol%的末端双键。

[0092] 数均分子量为约900至约3000的HR-PIB可以为适宜的。这种HR-PIB商购可得,或可通过在非氯化催化剂例如三氟化硼的存在下将异丁烯聚合来合成,如Boerzel等人的美国专利号4,152,499以及Gateau等人的美国专利号5,739,355中所述。当在前述热烯反应(thermal ene reaction)中使用,由于反应性增加,HR-PIB可使反应的转化率较高以及形成较低量沉积物。适宜的方法描述于美国专利号7,897,696中。

[0093] 在一个实施方式中,本申请进一步包含至少一种源自聚异丁烯琥珀酸酐("PIBSA")的分散剂。PIBSA可以平均具有约1.0个至约2.0个琥珀酸部分/聚合物分子。

[0094] 可使用色谱技术确定烯基琥珀酸酐或烷基琥珀酸酐的活性部分%。该方法描述于美国专利号5,334,321的第5和6栏中。

[0095] 使用美国专利号5,334,321第5和6栏中的方程式,由活性部分%计算聚烯烃的转化百分比。

[0096] 除非另外说明,否则所有的百分比均为wt%,所有的分子量均为数均分子量。

[0097] 在一个实施方式中,分散剂可以源自聚 α -烯烃(PAO)琥珀酸酐。

[0098] 在一个实施方式中,分散剂可以源自烯烃-马来酸酐共聚物。作为一个实例,分散剂可以描述为聚PIBSA。

[0099] 在一个实施方式中,分散剂可以源自接枝到乙烯-丙烯共聚物的酸酐。

[0100] 一类适宜的分散剂可以为曼尼希(Mannich)碱。曼尼希碱为通过具有较高分子量的烷基取代的苯酚、聚亚烷基多胺和醛例如甲醛缩合形成的物质。曼尼希碱更详细描述于美国专利号3,634,515中。

[0101] 适宜种类的分散剂可以为高分子量酯或半酯酰胺。

[0102] 适宜的分散剂也可以通过常规方法通过用各种试剂中的任一种反应进行后处理。尤其为硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物、碳酸盐/酯、环状碳酸酯、受阻酚酯、和磷化合物。将US 7,645,726;US 7,214,649;和US 8,048,831并入本申请以作参考。

[0103] 除了碳酸盐/酯和硼酸这两种后处理剂之外,还可以用各种后处理剂进行后处理、

或进一步的后处理,所述后处理剂设计为用于改善或赋予不同性质。这种后处理剂包括美国专利号5,241,003第27-29栏中汇总的那些,将所述专利在此并入以作参考。这种处理剂包括用如下物质进行处理:无机亚磷酸或酸酐(例如美国专利号3,403,102和4,648,980);有机磷化合物(例如美国专利号3,502,677);五硫化磷;如上已指明的硼化合物(例如美国专利号3,718,663和4,652,387);羧酸、多羧酸、酸酐和/或酰基卤(例如美国专利号3,708,522和4,948,386);环氧化物、聚环氧化物(polyepoxiates)或硫代环氧化物(thioepoxides)(例如美国专利号3,859,318和5,026,495);醛或酮(例如美国专利号3,458,530);二硫化碳(例如美国专利号3,256,185);缩水甘油(例如美国专利号4,617,137);脲、硫脲或胍(例如美国专利号3,312,619;3,865,813;和英国专利GB 1,065,595);有机磺酸(例如美国专利号3,189,544和英国专利GB 2,140,811);烯基氰化物(例如美国专利号3,278,550和3,366,569);二烯酮(例如美国专利号3,546,243);二异氰酸酯(例如美国专利号3,573,205);链烷磺内酯(例如美国专利号3,749,695);1,3-二羰基化合物(例如美国专利号4,579,675);烷氧基化醇或酚的硫酸盐(例如美国专利号3,954,639);环状内酯(例如美国专利号4,617,138;4,645,515;4,668,246;4,963,275;和4,971,711);环状碳酸酯或硫代碳酸酯、直链单碳酸酯或多碳酸酯,或氯甲酸酯(例如美国专利号4,612,132;4,647,390;4,648,886;4,670,170);含氮羧酸(例如美国专利4,971,598和英国专利GB 2,140,811);羟基保护的一氯二羰基氧基化合物(例如美国专利号4,614,522);内酰胺、硫代内酰胺、硫代内酯或二硫代内酯(例如美国专利号4,614,603和4,666,460);环状氨基甲酸酯、环状硫代氨基甲酸酯或环状二硫代氨基甲酸酯(例如美国专利号4,663,062和4,666,459);羟基脂族羧酸(例如美国专利号4,482,464;4,521,318;4,713,189);氧化剂(例如美国专利号4,379,064);五硫化二磷和聚亚烷基多胺的组合(例如美国专利号3,185,647);羧酸或醛或酮和硫或氯化硫的组合(例如美国专利号3,390,086;3,470,098);肼和二硫化碳的组合(例如美国专利号3,519,564);醛和酚的组合(例如美国专利号3,649,229;5,030,249;5,039,307);二硫代磷酸的O-二酯和醛的组合(例如美国专利号3,865,740);羟基脂族羧酸和硼酸的组合(例如美国专利号4,554,086);羟基脂族羧酸、甲醛和酚的组合(例如美国专利号4,636,322);羟基脂族羧酸和脂族二羧酸的组合(例如美国专利号4,663,064);甲醛和酚、以及乙醇酸的组合(例如美国专利号4,699,724);羟基脂族羧酸或草酸和二异氰酸酯的组合(例如美国专利No.4,713,191);磷的无机酸或酸酐或其部分或全部的硫类似物和硼化合物的组合(例如美国专利号4,857,214);有机二元酸、不饱和脂肪酸、和亚硝基芳族胺、以及任选的硼化合物和甘醇酸化剂(glycolating agent)的组合(例如美国专利号4,973,412);醛和三唑的组合(例如美国专利号4,963,278);醛和三唑、以及硼化合物的组合(例如美国专利号4,981,492);环状内酯和硼化合物的组合(例如美国专利号4,963,275和4,971,711)。

[0104] 适宜的分散剂的TBN可以为约10至约65(基于无油),其相当于如果在含有约50%稀释油的分散剂样品上测量的约5至约30的TBN。

[0105] 如果存在,分散剂的使用量可以足以提供至多约20wt%的分散剂,基于润滑油组合物的最终重量。分散剂的其他可使用量可以为约0.1wt%至约15wt%、或约0.1wt%至约10wt%、或约3wt%至约10wt%、或约1wt%至约6wt%、或约7wt%至约12wt%,基于润滑油组合物的最终重量。在一个实施方式中,润滑油组合物使用混合的分散剂体系。

[0106] 极压添加剂

[0107] 本申请的润滑油组合物也可以任选包含一种或多种极压添加剂。可溶于油的极压(EP)添加剂包括含硫的EP添加剂和含氯硫的EP添加剂、氯化烃EP添加剂和磷EP添加剂。这种EP添加剂的实例包括氯化蜡;有机硫化物和多硫化物,例如二苄基二硫醚、二(氯苄基)二硫醚、二丁基四硫化物、硫化的油酸甲酯、硫化烷基苯酚、硫化二戊烯、硫化萘烯和硫化狄尔斯-阿尔德加成物;硫磷化烃,例如硫化磷与松脂或油酸甲酯的反应产物;磷酸酯,例如亚磷酸二烷基酯和亚磷酸三烷基酯,例如亚磷酸二丁酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸戊基苯酯;亚磷酸二戊基苯酯、亚磷酸十三烷基酯、亚磷酸二硬脂基酯和聚丙烯取代的亚磷酸苯酯;金属硫代氨基甲酸盐,例如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡(barium heptylphenol diacid);烷基磷酸和二烷基磷酸的胺盐,包括例如,二烷基二硫代磷酸与环氧丙烷的反应产物的胺盐;和它们的混合物。

[0108] 摩擦改良剂

[0109] 本申请的润滑油组合物也可以任选包含一种或多种摩擦改良剂。适宜的摩擦改良剂可以包括含金属的摩擦改良剂和不含金属的摩擦改良剂,并且可以包括但不限于,咪唑啉、酰胺、胺、琥珀酰亚胺、烷氧基化胺、烷氧基化醚胺、胺氧化物、酰胺基胺、脘、甜菜碱、季铵、亚胺、胺盐、氨基胍、烷醇酰胺、磷酸酯/盐、含金属化合物、甘油酯、硫化脂肪化合物和烯烃、葵花油、其他天然存在的植物油或动物油、二羧酸酯、多元醇和一种或多种脂族或芳族羧酸的酯或偏酯等。

[0110] 适宜的摩擦改良剂可以包含烃基,所述烃基选自直链、支链或芳族烃基或它们的混合物,并且可以为饱和的或不饱和的。烃基可以由碳和氢或杂原子例如硫或氧组成。烃基可以具有约12个至约25个碳原子。在一些实施方式中,摩擦改良剂可以为长链脂肪酸酯。在另一实施方式中,长链脂肪酸酯可以为单酯、或二酯、或(三)甘油酯。摩擦改良剂可以为长链脂肪酰胺、长链脂肪酸酯、长链脂肪环氧化物衍生物、或长链咪唑啉。

[0111] 其他适宜的摩擦改良剂可以包括有机、无灰(不含金属)、不含氮的有机摩擦改良剂。这种摩擦改良剂可以包括通过羧酸和酸酐与烷醇反应形成的酯,并且通常包括与亲油的烃链共价键合的极性端基(例如羧基或羟基)。有机无灰不含氮的摩擦改良剂的一个实例通常称为甘油单油酸酯(GMO),其可以包含油酸的单酯、二酯和三酯。其他适宜的摩擦改良剂描述于美国专利号6,723,685中,将所述专利并入本申请以作参考。

[0112] 胺类(Aminic)摩擦改良剂可以包括胺或多胺。这种化合物可具有烃基,所述烃基为直链的、饱和的或不饱和的、或具有混合特征的,并且可以包含约12个至约25个碳原子。适宜的摩擦改良剂的进一步实例包括烷氧基化胺和烷氧基化醚胺。这种化合物可以具有烃基,所述烃基为直链的、饱和的或不饱和的、或具有混合特征的。所述烃基可以包含约12个至约25个碳原子。实例包括乙氧基化胺和乙氧基化醚胺。

[0113] 胺和酰胺可以原样使用或以与硼化合物的加合物或反应产物的形式使用,所述硼化合物例如为氧化硼、卤化硼、偏硼酸盐/酯、硼酸或硼酸单烷基酯、硼酸二烷基酯或硼酸三烷基酯。其他适宜的摩擦改良剂描述于美国专利号6,300,291中,将所述专利并入本申请以作参考。

[0114] 摩擦改良剂可以任选存在,其存在量例如约0wt%至约10wt%、或约0.01wt%至约8wt%、或约0.1wt%至约4wt%。

[0115] 含钼组分

[0116] 本申请的润滑油组合物也可以任选包含一种或多种含钼化合物。油溶性钼化合物可以具有抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改良剂、或其混合物的官能性能。油溶性钼化合物可以包括二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代亚磷酸钼、钼化合物的胺盐、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼、羧酸钼、醇钼、三环有机钼化合物、和/或它们的混合物。硫化钼包括二硫化钼。二硫化钼可以为稳定分散体的形式。在一个实施方式中，油溶性钼化合物可以选自：二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、钼化合物的胺盐、及其混合物。在一个实施方式中，油溶性钼化合物可以为二硫代氨基甲酸钼。

[0117] 可以使用的钼化合物的适宜实例包括以如下商业名称市售的商业物质，例如：Molyvan 822TM、MolyvanTMA、Molyvan 2000TM和Molyvan 855TM，得自R.T.Vanderbilt Co.，Ltd.；以及Sakura-LubeTMS-165、S-200、S-300、S-310G、S-525、S-600、S-700、和S-710，其购自Adeka Corporation；及其混合物。适宜的钼组分描述于US 5,650,381；US RE 37,363E1；US RE 38,929E1；和US RE 40,595E1中，将所述专利并入本申请以作参考。

[0118] 另外，钼化合物可以为酸性钼化合物。这包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、以及其他碱金属钼酸盐和其他钼盐，例如钼酸氢钠、 MoOC_{14} 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{C}_{16}$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。或者，可由例如以下专利中描述的碱性氮化合物的钼/硫络合物向组合物提供钼：美国专利号4,263,152；4,285,822；4,283,295；4,272,387；4,265,773；4,261,843；4,259,195和4,259,194；和美国专利公开号2002/0038525。

[0119] 另一类适宜的有机钼化合物为三环钼化合物，例如具有式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些化合物和它们的混合物，其中S表示硫，L表示独立选择的配体，所述配体具有的有机基团的碳原子数足以使得化合物可溶于或可分散于油中，n为1至4，k为4至7，Q选自中性给电子化合物例如水、胺、醇、膦和醚，z为0至5并且包括非化学计量值。所有配体的有机基团中可以存在至少21个总碳原子，例如至少25个、至少30个、或至少35个碳原子。另外适宜的钼化合物描述于美国专利号6,723,685中，将所述专利并入本申请以作参考。

[0120] 油溶性钼化合物的存在量可以足以提供约0.5ppm至约2000ppm、约1ppm至约700ppm、约1ppm至约550ppm、约5ppm至约300ppm、或约20ppm至约250ppm的钼。

[0121] 含钛化合物

[0122] 另一类添加剂包括油溶性钛化合物。油溶性钛化合物可以用作抗磨剂、摩擦改良剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂，或具有这些功能的一种以上功能。在一个实施方式中，油溶性钛化合物可以为醇钛(IV)。醇钛可以由一元醇、多元醇、或其混合物形成。一元醇的醇盐可以具有2个至16个、或3个至10个碳原子。在一个实施方式中，醇钛可以为异丙醇钛(IV)。在一个实施方式中，醇钛可以为2-乙基己醇钛(IV)。在一个实施方式中，钛化合物可以为1,2-二元醇或多元醇的醇盐。在一个实施方式中，1,2-二元醇包含甘油的脂肪酸单酯，所述脂肪酸例如为油酸。在一个实施方式中，油溶性钛化合物可以为羧酸钛。在一个实施方式中，羧酸钛(IV)可以为异丙醇钛和新癸酸的反应产物。

[0123] 在一个实施方式中，油溶性钛化合物在润滑组合物中的存在量可以提供以重量计0至约1500ppm的钛、或以重量计约10ppm至500ppm的钛、或以重量计约25ppm至约150ppm的钛。

[0124] 粘度指数改进剂

[0125] 本申请的润滑油组合物也可以任选包含一种或多种粘度指数改进剂。适宜的粘度

指数改进剂可以包括聚烯烃、烯烃共聚物、乙烯/丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、氢化苯乙烯/丁二烯共聚物、氢化异戊二烯聚合物、 α -烯烃-马来酸酐共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、氢化烯基芳基共轭二烯共聚物、或其混合物。粘度指数改进剂可以包括星形聚合物,适宜的实例描述于美国专利号8,999,905B2中。

[0126] 本申请的润滑油组合物也可以除粘度指数改进剂之外还任选包含一种或多种分散剂粘度指数改进剂,或代替粘度指数改进剂任选包含一种或多种分散剂粘度指数改进剂。适宜的粘度指数改进剂可以包括官能化聚烯烃,例如,已经用酰化剂(例如马来酸酐)和胺的反应产物官能化的乙烯-丙烯共聚物;用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯,或与胺反应的酯化的马来酸酐-苯乙烯共聚物。

[0127] 粘度指数改进剂和/或分散剂粘度指数改进剂的总量可以为约0wt%至约20wt%、约0.1wt%至约15wt%、约0.1wt%至约12wt%、或约0.5wt%至约10wt%,基于润滑组合物。

[0128] 其他任选的添加剂

[0129] 可以选择其他添加剂以实现润滑液体所需要的一种或多种功能。此外,提及的添加剂中的一种或多种可以为多功能的,并且除了本申请规定的功能还提供其他功能,或提供本申请规定的功能以外的功能。

[0130] 根据本申请的润滑组合物可以任选包含其他性能添加剂。其他性能添加剂可以为除本申请指定添加剂之外的添加剂和/或可以包含以下中的一种或多种:金属减活剂、粘度指数改进剂、洗涤剂、无灰TBN增强剂、摩擦改良剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、分散剂、分散剂粘度指数改进剂、极压添加剂、抗氧化剂、抑泡剂、破乳剂、乳化剂、倾点降低剂、密封溶胀剂及其混合物。通常,完全配制的润滑油将包含这些性能添加剂中的一种或多种。

[0131] 适宜的金属减活剂可以包括苯并三唑(通常为甲苯基三唑)的衍生物、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑、或2-烷基二硫代苯并噻唑;抑泡剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯和任选乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物;倾点降低剂包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0132] 适宜的抑泡剂包括基于硅的化合物,例如硅氧烷。

[0133] 适宜的倾点降低剂可以包括聚甲基丙烯酸甲酯或其混合物。倾点降低剂的存在量可以足以提供约0wt%至约1wt%、约0.01wt%至约0.5wt%、或约0.02wt%至约0.04wt%的倾点降低剂,基于润滑油组合物的最终重量。

[0134] 适宜的防锈剂可以为单一化合物或化合物的混合物,所述化合物具有抑制铁类金属表面腐蚀的性质。用于本申请的防锈剂的非限制性实例包括:油溶性高分子量有机酸,例如2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山萘酸和蜡酸;以及包括二聚酸和三聚酸在内的油溶性多羧酸,例如由妥尔油脂肪酸、油酸和亚油酸制备的那些多羧酸。其他适宜的腐蚀抑制剂包括分子量为约600至约3000的长链 α, ω -二羧酸;以及其中烯基包含约10个或更多个碳原子的烯基琥珀酸,例如四丙烯基琥珀酸、十四碳烯基琥珀酸和十六碳烯基琥珀酸。另一类有用的酸性腐蚀抑制剂为烯基碳原子为约8个至约24个的烯基琥珀酸与醇例如聚乙二醇的半酯。也可使用这种烯基琥珀酸的相应半酰胺。有用的防锈剂为高分子量有机酸。在一些实施方式中,发动机油不含防锈剂。

[0135] 如果存在,防锈剂的使用量可以足以提供约0wt%至约5wt%、约0.01wt%至约3wt%、约0.1wt%至约2wt%的防锈剂,基于润滑油组合物的最终重量。

[0136] 概括地说,适宜于曲轴箱和齿轮应用的润滑剂组合物可以包括下表中所列范围的添加剂组分的组合。

[0137] 表2

[0138]

组分	Wt% (适宜的实施方式)	Wt% (适宜的实施方式)
分散剂	0.1 – 10.0	1.0 – 5.0
抗氧化剂	0.1 – 5.0	0.01 – 3.0
洗涤剂	0.1– 15.0	0.2 – 8.0
无灰 TBN 增强剂	0.0 – 1.0	0.01 – 0.5

[0139]

腐蚀抑制剂	0.0 – 5.0	0.0 – 2.0
二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1 – 6.0	0.1 – 4.0
无灰磷化合物	0.0 – 6.0	0.0 – 4.0
抑泡剂	0.0 – 5.0	0.001 – 0.15
抗磨剂	0.0 - 1.0	0.0 – 0.8
倾点降低剂	0.0 – 5.0	0.01 – 1.5
粘度指数改进剂	0.0 – 20.0	0.25 – 10.0
摩擦改良剂	0.01 - 5.0	0.05 - 2.0
热稠化植物油	0.01 -10.0	0.1-5.0
基础油	余量	余量
合计	100	100

[0140] 以上各组分的百分比表示各组分的重量百分比,基于最终润滑油组合物的重量。润滑油组合物的剩余物由一种或多种基础油组成。

[0141] 可以将用于配制本申请所述组合物的添加剂单独或以各种亚组的形式共混到基础油中。但是,也可适用的是,使用添加剂浓缩物(即添加剂连同稀释剂例如烃溶剂)来同时共混所有组分。

[0142] 本申请涉及以下实施方式:

[0143] 1. 润滑油组合物,包含基础油和以下物质:

[0144] a) 二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物,所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量;和

[0145] b) 约0.1wt%至约2wt%的不饱和热稠化植物油,基于所述润滑油组合物的总重量,所述不饱和热稠化植物油不同于所述基础油,其中所述基础油的存在量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0146] 2.项1的润滑油组合物,其中所述不饱和热稠化植物油的存在量为约0.1至约2.0wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0147] 3.项1的润滑油组合物,其中所述不饱和热稠化植物油的存在量为约0.2至约1.0wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0148] 4.项1的润滑油组合物,其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的存在量足以提供以重量计约200至约800ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0149] 5.项1的润滑油组合物,其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物包含以下物质(A)和(B)的混合物:(A)源自伯醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物和(B)源自仲醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物,其中基于由(A)和(B)向所述润滑油组合物提供的磷以重量计的ppm,(A)与(B)的重量比为0:1至约4:1。

[0150] 6.项1的润滑油组合物,其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物源自伯醇与仲醇的混合物。

[0151] 7.项1的润滑油组合物,其中所述热稠化植物油的数均分子量为约400至约5,000道尔顿,多分散性(M_w/M_n)为约1.2至约3.5。

[0152] 8.项1的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物为发动机油。

[0153] 9.降低润滑油组合物的边界摩擦系数的方法,所述方法包括用所述润滑油组合物润滑发动机,所述润滑油组合物包含基础油和以下物质:

[0154] a) 二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物,所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量,和

[0155] b) 约0.1wt%至约2wt%的不饱和热稠化植物油,基于所述润滑油组合物的总重量,所述不饱和热稠化植物油不同于所述基础油,其中所述基础油的存在量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0156] 10.项9的方法,其中所述不饱和热稠化植物油的存在量为约0.1至约2.0wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0157] 11.项9的方法,其中所述不饱和热稠化植物油的存在量为约0.2至约1.0wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0158] 12.项9的方法,其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的存在量足以提供以重量计约200至约800ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0159] 13.项9的方法,其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物包含以下物质(A)和(B)的混合物:(A)源自伯醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物和(B)源自仲醇的二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物,其中基于由(A)和(B)向所述润滑油组合物提供的磷以重量计的ppm,(A)与(B)的重量比为0:1至约4:1。

[0160] 14.项9的方法,其中所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物源自伯醇与仲醇的混合物。

[0161] 15.项9的方法,其中所述热稠化植物油的数均分子量为约400至约5,000道尔顿,多分散性(M_w/M_n)为约1.2至约3.5。

[0162] 16.改善车辆的燃料经济性的方法,所述方法包括用润滑油组合物润滑车辆的发动机,所述润滑油组合物包含基础油和以下物质:

[0163] a) 二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物,所述二烷基二硫代磷酸金属盐抗磨化合物的量足以提供以重量计约100至约1000ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量,和

[0164] b) 约0.1wt%至约2wt%的不饱和热稠化植物油,基于所述润滑油组合物的总重量,所述不饱和热稠化植物油不同于所述基础油,其中所述基础油的存在量为约50wt%至约99wt%,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0165] 17.项16的方法,其中所述润滑油组合物包含约0.2至约1.0wt%的组分(b),基于所述润滑油组合物的总重量。

[0166] 18.项16的方法,其中组分(a)的量足以为所述润滑油组合物提供以重量计约200至约800ppm的磷,基于所述润滑油组合物的总重量。

[0167] 19.项16的方法,其中组分(a)源自伯醇与仲醇的混合物。

[0168] 20.项16的方法,其中组分(b)的数均分子量为约500至约5,000道尔顿,多分散性(M_w/M_n)为约1.2至约3.5。

[0169] 实施例

[0170] 以下实施例为说明性的,但不限制本申请的方法和组合物。本领域中常遇到并且对于本领域技术人员来说是显而易见的对各种条件和参数的其他适当修改和改编均落入本申请的精神和范围内。将本申请引用的所有专利和公开的整体内容全部并入本申请以作参考。

[0171] 在以下实施例中,使用如SAE paper 982503中所述HFRR测试条件测定边界摩擦系数。组合物仅包括基础油、ZDDP和/或热稠化植物油,并且不是完全配制的润滑剂组合物。在130°C测量HFRR摩擦系数。

[0172] 在实施例中使用以下含金属的磷抗磨化合物:

[0173] ZDDP-1为二烷基二硫代磷酸锌,源自100摩尔%的2-乙基-己醇。

[0174] ZDDP-2为二烷基二硫代磷酸锌,源自20摩尔%的2-乙基-己醇、40摩尔%的正丁醇、和40摩尔%的异丙醇。

[0175] ZDDP-3为二烷基二硫代磷酸锌,源自50摩尔%的异丙醇和50摩尔%的4-甲基-2-戊醇。

[0176] ZDDP-4为二烷基二硫代磷酸锌,源自100摩尔%的4-甲基-2-戊醇。

[0177] ZDDP-5为ZDDP-1和ZDDP-3按1:3重量比的混合物,基于润滑剂组合物的磷含量。

[0178] ZDDP-6为ZDDP-1和ZDDP-3按1:1重量比的混合物,基于润滑剂组合物的磷含量。

[0179] ZDDP-7为ZDDP-1和ZDDP-3按3:1重量比的混合物,基于润滑剂组合物的磷含量。

[0180] 在实施例中使用以下热稠化植物油,其具有根据加德纳-霍尔特标准所示的粘度:

[0181] 植物油1为具有K粘度的具有18个碳原子的热稠化低芥酸菜子油

[0182] 植物油2为具有K粘度的具有22个碳原子的热稠化菜子油

[0183] 植物油3为具有K粘度的具有18个碳原子的热稠化大豆油

[0184] 植物油4为具有Z粘度的具有18个碳原子的热稠化大豆油

[0185] 下表显示出,前述组分以按重量计200ppm的磷和按重量计800ppm的磷的量进行各种组合的边界摩擦系数,基于所述润滑剂组合物总重量。用于所有摩擦试验的基础油为第

II组基础油。

[0186] 表3

[0187]

实 施 例	ZDDP	按重量计磷 的总 ppm	植物油	植物油 wt%	在 130° C 的 HFRR 摩擦系数	相对于单独 基础油的降 低%	降低% 的增加 量
1	----	----	----	----	0.196	----	
2	ZDDP-1	200	----	----	0.142	27	
3	ZDDP-1	200	植物油 1	0.5	0.132	33	6
4	ZDDP-1	800	----	----	0.137	30	
5	ZDDP-1	800	植物油 1	0.5	0.121	38	8
6	ZDDP-2	200	----	----	0.139	29	

[0188]

7	ZDDP-2	200	植物油 1	0.5	0.117	40	11
8	ZDDP-2	800	----	----	0.151	23	
9	ZDDP-2	800	植物油 1	0.5	0.115	41	18
10	ZDDP-3	200	----	----	0.160	18	
11	ZDDP-3	200	植物油 1	0.5	0.120	39	21
12	ZDDP-3	800	----	----	0.181	8	
13	ZDDP-3	800	植物油 1	0.5	0.115	41	33
14	ZDDP-4	200	----	----	0.170	13	
15	ZDDP-4	200	植物油 1	0.5	0.129	34	21
16	ZDDP-4	800	----	----	0.184	6	
17	ZDDP-4	800	植物油 1	0.5	0.115	41	35
18	ZDDP-5	800	----	----	0.142	28	
19	ZDDP-5	800	植物油 1	0.5	0.124	41	13
20	ZDDP-6	800	----	----	0.140	29	
21	ZDDP-6	800	植物油 1	0.5	0.114	42	13
22	ZDDP-7	800	----	----	0.137	30	
23	ZDDP-7	800	植物油 1	0.5	0.121	38	8
24	ZDDP-1	800	植物油 2	0.5	0.122	38	
25	ZDDP-1	800	植物油 3	0.5	0.125	36	
26	ZDDP-1	800	植物油 4	0.5	0.116	41	
27	ZDDP-2	800	植物油 2	0.5	0.119	39	
28	ZDDP-2	800	植物油 3	0.5	0.129	34	
29	ZDDP-2	800	植物油 4	0.5	0.113	42	
30	ZDDP-3	800	植物油 2	0.5	0.115	41	
31	ZDDP-3	800	植物油 3	0.5	0.128	35	
32	ZDDP-3	800	植物油 4	0.5	0.110	44	
33	----	----	植物油 1	0.2	0.156	20	
34	ZDDP-3	800	植物油 1	0.2	0.130	34	14
35	----	----	植物油 1	1.0	0.128	35	
36	ZDDP-3	800	植物油 1	1.0	0.106	46	11

[0189]

37	----	----	植物油 3	0.2	0.174	12	
38	ZDDP-3	800	植物油 3	0.2	0.134	32	20
39	----	----	植物油 3	1.0	0.131	33	
40	ZDDP-3	800	植物油 3	1.0	0.118	40	7
41	----	----	植物油 1	0.5	0.136	31	
42	----	----	植物油 2	0.5	0.139	29	
43	----	----	植物油 3	0.5	0.159	19	
44	----	----	植物油 4	0.5	0.126	36	

[0190] 实施例1仅含有基础油,具有的摩擦系数为0.196。使用实施例1作为基准,实施例2、4、6、8、10、12、14、16、18、20和22(其包含基础油,并且ZDDP-1至ZDDP-7各自的磷含量为200至800ppm)显示的HFRR摩擦系数降低值为6%至30%。

[0191] 也使用实施例1作为基准,实施例33、35、37、39和41-44(其包含基础油,并且植物油1-4的浓度为0.2至1.0wt%)显示的HFRR摩擦系数降低值为12%至36%。

[0192] 当使用全部由伯醇制备的ZDDP-1时,含有或不含有植物油的实施例2-5和24-26的摩擦系数降低%值为27%至41%。实施例2-5显示,与在不存在植物油1时ZDDP-1量相同的情况相比,当将ZDDP-1以润滑剂组合物中按重量计200和800ppm的总磷的量与0.5wt%植物油1进行组合时,HFRR摩擦系数降低%值略有增加。通过比较得知,与在不存在植物油组分时ZDDP各自的量相同的情况相比,如实施例6-23所示,当将0.5wt%的植物油1与量为按重量计200和800ppm总磷的ZDDP-2、ZDDP-3、ZDDP-4、ZDDP-5、ZDDP-6和ZDDP-7组合时,HFRR摩擦系数降低%值增加。

[0193] 在0.5wt%植物油1-4的存在下,所有量为以重量计800ppm磷的ZDDP-1至ZDDP-3和ZDDP-7显示出HFRR摩擦系数降低%值的显著增加(实施例5、9、13、17、19、21、23和24-32相比于在不存在植物油下具有相同ZDDP的实施例4、8、12、16、18、20和22)。

[0194] 考虑到说明书和本申请披露实施方式的实践,本申请的其他实施方式对于本领域技术人员来说将是显而易见的。如整个说明书和权利要求中使用的,“一个”和/或“一种”可以是指一个或多个、一种或多种。除非另外指明,否则在说明书和权利要求中使用的表示成分的量,性质例如分子量、百分比、比率和反应条件等的所有数字要理解为在所有情况下均由术语“约”进行修饰,而不管术语“约”是否存在。因此,除非相反指明,否则说明书和权利要求中所述的数值参数均为近似值,其可以根据寻求通过本申请要得到的所需性质而改变。各个数值参数应该至少、且不试图限制权利要求范围等价物的适用原则地按报告的有效数字和普通四舍五入法解释。尽管本申请宽范围内述及的数值范围和参数均为近似值,但具体实施例中述及的数值均尽可能精确地报告。但是,任何数值必然含有某些误差,这是由于它们各自测试测量中所发现的标准偏差所必然引起的。意在认为说明书和实施例仅为示例性的,本申请公开内容的真正范围和精神由所附权利要求来指明。

[0195] 前述实施方式在实践中易于发生一些变化。因此,实施方式并不意在限制于以上本申请所述的具体例证。相反,前述实施方式均落入所附权利要求的精神和范围内,包括它

们在法律层面的等价物。

[0196] 专利权人并不意在将任何披露的实施方式贡献给公众,而一定程度上任何披露的修改或变更虽然未从字面上落入权利要求的范围,但也认为这些修改或变更按照等同原则也术语权利要求的一部分。