

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710303578.4

[51] Int. Cl.

C10M 135/10 (2006.01)

C10M 125/24 (2006.01)

C10M 129/74 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 101245278A

[22] 申请日 2007.12.7

[21] 申请号 200710303578.4

[30] 优先权

[32] 2006.12.8 [33] US [31] 11/608269

[71] 申请人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 W·Y·林 M·T·德林

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 韦欣华

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

用于改进抗磨损性的添加剂和润滑制剂

[57] 摘要

本发明涉及用于改进抗磨损性的添加剂和润滑制剂。具体的说，一种润滑表面，一种减少移动部件之间磨损的方法，润滑剂，以及包含磨损降低剂的润滑添加剂浓缩液。润滑表面含有润滑粘度的基础油，以及一定量的至少一种烃可溶镁化合物，相比没有镁化合物存在的润滑剂组合物的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的表面磨损的降低。润滑剂组合物包含不超过约 0.05wt% 的磷且不含钙清洁剂。

1、一种包含润滑剂组合物的润滑表面，所述润滑剂组合物含有润滑粘度的基础油，以及一定数量的至少一种烃可溶镁化合物，相比于没有镁化合物的润滑剂组合物的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的表面磨损的降低，其中润滑剂组合物包含不超过约 0.05wt% 的磷。

2、权利要求 1 所述的润滑表面，其中镁化合物包括磺酸镁。

3、权利要求 2 所述的润滑表面，其中磺酸镁包括具有总碱值(TBN)范围在约 300 至约 500 之间的高碱性磺酸盐。

4、权利要求 1 所述的润滑表面，其中在润滑剂组合物中，磷含量范围从约 250 至约 500 ppm。

5、一种车辆，所述车辆具有移动部件并且包含用于润滑该移动部件的润滑剂，所述润滑剂包括润滑粘度的油以及一定量的提供一定量的至少一种烃可溶镁化合物的抗磨损剂，相比于没有镁化合物的润滑剂组合物的移动部件的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的移动部件的表面磨损的降低，其中润滑剂组合物包含不超过约 500 ppm 的磷。

6、权利要求 5 所述的车辆，其中润滑剂组合物还包括无金属的摩擦改性剂，其选自丙三醇酯和胺化合物。

7、权利要求 5 所述的车辆，其中在润滑剂组合物中的镁化合物的量范围从约 0.15 wt%-约 2.0 wt%。

8、一种全调配的润滑剂组合物，包括润滑粘度的基础油组分，以及一定量的提供一定量的至少一种烃可溶镁化合物的抗磨损剂，其有效地提供了大于没有镁化合物的润滑剂组合物的磨损降低量的磨损降低，其中润滑剂组合物包含不超过约 500 ppm 的磷，且没有钙清洁剂和有机钼化合物。

9、一种润滑添加剂浓缩液，用于给润滑剂组合物提供改进的抗磨损性，所述浓缩液基本不含钙且包括烃基载体流体，以及一定量的至少一种烃可溶镁化合物，其足以给含有所述浓缩液的润滑剂组合物提供约 120-约 2000 ppm 的镁。

10、一种用显示出增加的抗磨损性的润滑油来润滑移动部件的方法，所述方法包括 使用 包含基础油和基本不含钙的抗磨损添加剂的润滑剂组合物作为一个或更多个移动部件的润滑油，所述抗磨损添加剂包括烃基载体流体，以及

一定量的烃可溶镁化合物，其足以在润滑油中提供约 120 至约 2000 ppm 的镁。

用于改进抗磨损性的添加剂和润滑制剂

技术领域

[0001] 文中所述实施方案涉及特殊油溶镁添加剂和这种镁添加剂在润滑油制剂中用于改进配方抗磨损性的应用。

背景技术

[0002] 下一代客车发动机油和重型柴油发动机油将需要相当的抗磨损性，且在配方中具有较低水平的磷和硫，以减少更严格的污染控制装置的污染。众所周知地，含硫和磷的添加剂将抗磨损性给予成品油，并且还可能危害或以其它方式减少污染控制装置的效力。

[0003] 许多年来，二烷基二硫代磷酸锌(“Zn DDPs”)使用在润滑油中。Zn DDPs 同样具有良好的抗磨损性并且已经通过凸轮磨损测试，例如 Seq IVA 和 TU3 磨损测试。许多专利发表了 Zn DDPs 的制备和使用，包括美国专利 4,904,401; 4,957,649; 6,114,288，所有这些都在此全文引用以做参考。

[0004] 含硫的抗磨剂同样是众所周知的，包括二烃基多硫；硫化烯烃；天然和合成的硫化脂肪酸酯；三硫酮(trithione)；硫化噻吩基衍生物；硫化萜(terpene)；硫化多烯(sulfurized polyenes)；硫化 Diels-Alder 加合物，等等。尤其是，具体的例子包括硫化异丁烯、硫化二异丁烯、硫化三异丁烯、二环己基多硫、二苯多硫、二苄基多硫、二壬基多硫，以及二叔丁基多硫的混合物，例如二叔丁基三硫、二叔丁基四硫和二叔丁基五硫的混合物。在上述物质中，硫化烯烃用于许多应用中。硫化烯烃的制备方法公开在美国专利 2,995,569; 3,673,090; 3,703,504; 3,703,505; 3,796,661 和 3,873,454 中。还有用的是公开在美国专利 4,654,156 中的硫化烯烃的衍生物。其它含硫抗磨添加剂公开在美国专利 4,857,214; 5,242,613 和 6,096,691 中。

[0005] 需要一种润滑添加剂，其提供了优秀的抗磨损性并且与用于汽车和柴油机发动机的污染控制装置更加匹配。

发明内容

[0006] 根据前文所述，文中公开的示范实施方案提供了润滑表面，用于减少移动部件之间磨损的方法，和润滑剂(lubricant)，和含有磨损降低剂的润滑添加剂浓缩液。润滑表面包括润滑粘度的基础油，以及一定量的至少一种烃可溶镁化合物，相比没有镁化合物存在的润滑剂组合物的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的表面磨损的降低。润滑剂组合物包含不超过约 0.05wt%的磷，且基本上不含钙清洁剂。

[0007] 在一个示范实施方案中，提供了一种具有移动部件的车辆，其中所述车辆包含用于润滑移动部件的润滑剂。该润滑剂是润滑粘度的油，其中具有一定量的提供一定量的至少一种烃可溶镁化合物的抗磨损剂，相比没有镁化合物存在的润滑剂组合物的移动部件的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的移动部件的表面磨损的降低。润滑剂组合物包含不超过约 0.05wt%的磷，且基本不含钙清洁剂。

[0008] 在另一个实施方案中，提供了一种全调配的(full formulated)润滑剂组合物，包括润滑粘度的基础油组分，以及一定量的提供一定量的至少一种烃可溶镁化合物的抗磨损剂，其有效地提供了大于没有镁化合物的润滑剂组合物的磨损降低量的磨损降低。润滑剂组合物包含不超过约 500ppm 的磷，且基本不含钙清洁剂。

[0009] 本发明另外一个实施方案提供了一种润滑添加剂浓缩液，用于给润滑剂组合物提供改进的抗磨损性。所述浓缩液基本不含钙化合物，且具有一种烃基载体流体，以及一定量的至少一种烃可溶镁化合物，其足以给含有所述浓缩液的润滑剂组合物提供约 120 至约 2000ppm 的镁。

[0010] 如上所简述，本发明实施方案提供了一种包含烃可溶镁化合物的抗磨损添加剂，其可以明显改善润滑剂组合物的抗磨损性，因此能够在保证相当的抗磨损性的要求下，降低磷和硫抗磨损添加剂的数量。添加剂可以与油质流体混合，所述流体被施加到表面以降低表面磨损。在其它应用中，添加剂可以以全调配的润滑剂组合物的形式提供。所述添加剂特别地旨在满足目前所提出的客车发动机油的 GF-4 标准和重型柴油发动机油的 PC-10 标准。

[0011] 文中所述的组合物和方法尤其适用于减少机动车辆上污染控制装置的污染，或备选地，所述组合物适用于改进润滑制剂中抗磨损剂的性能。所述

组合物和方法的其它特征和优点可以通过参考下面的详细描述得以证明，而下面的详细描述用于做为本发明实施方案各方面的例证，并不是用于限定文中所述的实施方案。

[0012] 应该理解的是，之前的一般描述以及之后的详细说明都只是示范和说明，意在提供本发明实施方案和权利要求的进一步解释。

具体实施方式

[0013] 在一个实施方案中，提供了一种用作润滑油组合物中的组分的镁化合物。镁化合物包括烃可溶镁化合物，其选自磺酸镁、苯酚镁、水杨酸镁和它们的混合物。

[0014] 术语“烃可溶”意指该化合物基本上悬浮或溶解在烃材料中，如通过镁化合物与烃材料的反应或络合。文中使用的“烃”意指以各种组合包含碳、氢和/或氧的众多化合物中的任一种。

[0015] 术语“烃基”意指具有直接连接到分子剩余部分的碳原子并具有主要烃特征的基团。烃基的实例包括：

(i) 烃取代基，即，脂族(例如，烷基或(链)烯基)、脂环族(例如，环烷基，环烯基)取代基，和芳族-、脂族-和脂环族-取代的芳族取代基，以及环取代基，其中环是通过分子的另一部分完成的(例如，两个取代基一同形成脂环族基团)；

(ii) 被取代的烃取代基，即，取代基包含非烃基团，所述非烃基团就本文描述而言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、烷巯基、硝基、亚硝基和硫氧基)；

(iii) 杂取代基，即，取代基，其在具有主要的烃特征的同时，就本文描述而言，在除其以外(otherwise)由碳原子组成的环和链中包含非碳(原子)。杂原子包括硫、氧、氮，并且涵盖了取代基例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。通常，对于烃基中每十个碳原子而言，存在不超过两个、典型地不超过一个的非烃取代基；通常，在烃基中将不存在非烃取代基。

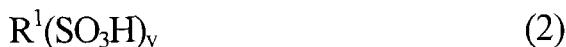
[0016] 期望地，镁化合物是碱性或高碱性(overbased)镁盐，其含有过量的镁阳离子。通常，碱性或高碱性盐会具有至多(up to)约 40 的金属比例，并且更具体地，会具有约 2 至约 30 或 40 的金属比例。

[0017] 通常使用的制备碱性(或高碱性)镁盐的方法包括在超过约 50°C 时，

加热酸和化学计量过量的金属中和剂(例如金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫化物等)的矿物油溶液。另外，可以在高碱性过程(overbasing process)中使用各种促进剂以帮助过量金属的引入。这些促进剂包括化合物如酚类物质，例如苯酚、萘酚、烷基苯酚、苯硫酚、硫化烷基苯酚和甲醛与酚类物质的各种缩聚产物；醇类，例如甲醇、2-丙醇、辛醇、溶纤剂卡必醇、乙二醇、硬脂醇和环己醇；胺类，例如苯胺、苯二胺、吩噻嗪、苯基- β -萘胺和十二烷胺，等。

[0018] 镁盐衍生的酸性有机化合物可以是至少一种含硫酸(sulfur acid)、羧酸、含磷酸(phosphorus acid)或(苯)酚或它们的混合物。含硫酸可以是磺酸、硫磺酸、亚磺酸、次磺酸、偏酯硫酸、亚硫酸和硫代硫酸。磺酸特别适用于制备烃可溶镁化合物。

[0019] 用于制备组分(B)的磺酸包括下式表示的那些：



[0020] 在这些通式中， R^1 是脂族或脂族取代的环脂族烃或基本上的烃(essentially hydrocarbon)基团，其没有炔不饱和现象(acetylenic unsaturation)并且包含至多约 60 个碳原子。当 R^1 是脂族时，其通常包含至少约 15 个碳原子；当是脂族取代的环脂族基团时，脂族取代基通常含有总共至少约 12 个碳原子。 R^1 的例子是烷基、(链)烯基和烷氧烷基，和脂族取代的环脂族基团，其中脂族取代基是烷基、(链)烯基、烷氧基、烷氧烷基、羧烷基等等。通常，环脂族核(nucleus)衍生于环烷烃或环烯烃例如环戊烷、环己烷、环己烯或环戊烯。 R^1 的特定实例是十六烷基环己基、十二烷基环己基、十六烷基氨基乙基、十八烯基、和衍生自石油、饱和与未饱和石蜡(paraffin wax)和烯烃聚合物(其包括聚合单烯烃和双烯烃，每个烯烃单体单元含有约 2-8 个碳原子)的基团。 R^1 也可以包含其它取代基例如苯基、环烷基、羟基、巯基、卤素、硝基、氨基、亚硝基、低级烷氧基、低级烷巯基、羧基、烷酯基(carbalkoxy)、氧代或硫代、或间断基团例如--NH--、--O--或--S--，只要其基本的烃特征没有被破坏。

[0021] 通式 I 中的 R 通常是烃或基本上的烃基团，其没有炔不饱和现象并且包含约 4 至约 60 个脂族碳原子，例如，脂族烃基团如烷基或(链)烯基。但是，该化合物也可以包含取代基或间断基团，例如那些上面列举的，前提是保持了其基本的烃特征。通常， R^1 或 R 中存在的任何非碳原子不占其总重量的 10% 以

上。

[0022] 在上面的通式中，T是一种环核，其可以衍生于芳族烃如苯、萘、蒽或联苯，或衍生于杂环化合物例如吡啶、吲哚或异吲哚。通常，T是一种芳族烃核，尤其是苯或萘核。

[0023] 以上各式中的下标x至少是1，通常是1-3。下标r和y的平均值为每分子约1-2，通常是1。

[0024] 通常，磺酸是石油磺酸或合成制备的烷芳基磺酸。在石油磺酸中，最有用的产品是那些通过合适的石油馏分的磺化、随后除去酸渣并且进行提纯而制备的产品。合成烷芳基磺酸通常由烷基化苯，例如苯和聚合物例如四聚丙烯(tetrapropylene)的 Friedel-Crafts 反应产物制备得到。下面是用于制备文中所述烃可溶镁化合物的磺酸的实例。这些磺酸包括，但不限于，石油磺酸(mahogany sulfonic acid)、光亮油磺酸(bright stock sulfonic acid)、矿脂磺酸(petrolatum sulfonic acid)、单蜡(monowax)和多蜡(polywax)取代的萘磺酸、十六烷基氯苯磺酸、十六烷基苯酚磺酸、十六烷基苯酚二硫醚磺酸(cetylphenol disulfide sulfonic acid)、十六烷氧基辛基(cetoxycapryl)苯磺酸、双十六烷基噻蒽磺酸、二月桂基 β -萘酚磺酸、二辛基(capryl)硝基萘磺酸、饱和石蜡磺酸、未饱和石蜡磺酸、羟基取代的石蜡磺酸、四-异丁烯磺酸、四-戊烯磺酸、氯代石蜡磺酸、亚硝基取代的石蜡磺酸、石油萘磺酸、十六烷基环戊基磺酸、十二烷基环己基磺酸、单蜡或多蜡取代的环己基磺酸、十二烷基苯磺酸、“烷基化物二聚体(dimmer alkylate)”磺酸，等等。

[0025] 其中烷基包含至少8个碳原子的烷基取代的苯磺酸，包括十二烷基苯“底(bottoms)”磺酸，是特别有用的。后者是由已经用四聚丙烯或三聚异丁烯烷基化以在苯环上引入1, 2, 3或更多支链C₁₂取代基的苯衍生的酸。十二烷基苯底，主要地单或双十二烷基苯的混合物，能够从家用洗涤剂制造中作为副产品得到。从直链烷基磺酸盐(LAS, linear alkyl sulfonate)制备期间形成的烷基化底得到的类似产品也能用于制备文中所述的磺酸盐(sulfonate)。

[0026] 合适地，可制备烃可溶镁化合物的羧酸包括脂族、环脂族和没有炔不饱和现象存在的芳族单和多元羧酸，包括环烷酸(naphthenic acid)、烷基或(链)烯基取代的环戊酸、烷基或(链)烯基取代的环己酸，和烷基或(链)烯基取代的芳族羧酸。通常脂族酸含有约8至约50个，优选约12至约25个碳原子。环脂族和脂族羧酸尤其适用，它们可以是饱和或未饱和的。具体的例子包括2-乙基己

酸、亚麻酸(linolenic acid)、四聚丙烯取代的马来酸、二十二烷酸 behenic acid)、异硬脂酸、壬酸(pelargonic acid)、癸酸(capric acid)、棕榈油酸(palmitoleic acid)、亚油酸(linoleic acid)、月桂酸、油酸(oleic acid)、蓖麻油酸(ricinoleic acid)、十一烷酸(undecyclic acid)、二辛基环戊烷羧酸、肉豆蔻酸(myristic acid)、二月桂基十氢化萘羧酸(dilauryldecahydronaphthalenecarboxylic acid)、十八烷基-八氢化茚羧酸(stearyl-octahydroindenenecarboxylic acid)、棕榈酸(palmitic acid)、烷基和(链)烯基琥珀酸、矿脂或烃蜡氧化形成的酸，以及两种或更多种羧酸如妥尔油酸(tall oil acid)、松香酸(robin acid)等的市售可得的混合物。

[0027] 烃可溶镁化合物也可以从酚类制备得到；即，具有直接连接到芳族环上的羟基的化合物。文中使用的术语“酚类”包括具有超过一个连接到芳族环上的羟基的化合物，例如邻苯二酚(catechol)、间苯二酚(resorcinol)和对苯二酚(hydroquinone)。也包括烷基酚例如甲酚(cresol)和乙酚(ethylphenol)，以及(链)烯基酚。尤其适用的是具有至少一个含有约 3 至 100 个且优选约 6 至 50 个碳原子的烷基取代基的酚，例如庚酚、辛酚、十二烷基酚、四聚丙烯烷基化酚(tetrapropene-alkylated phenol)、十八烷基酚和聚丁烯基酚(polybutenylphenol)。具有超过一个烷基取代基的酚同样可以使用，但是单烷基酚是更加合适的，因为它们易于获得且制备简单。

[0028] 上述酚和至少一种低级醛或酮的缩聚产物也是有用的，术语“低级”表示醛和酮具有不超过 7 个碳原子。合适的醛包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和苯甲醛。生产醛的反应物同样是合适的，例如低聚甲醛、三氧杂环己烷、羟甲基(methylol)、甲醛的甲醇溶液(methyl formcel)和三聚乙醛(paraldehyde)。

[0029] 示范实施方式的润滑剂中烃可溶镁化合物的量也可以变化，在任意特定的润滑油组合物中的有用的量可以由本领域技术人员很容易的确定。本文所述润滑剂中含有的镁化合物的量可以在约 0.15 重量%至约 2.0 重量%或更高之间变化。所述油组合物中包含的镁化合物的量是足以提供期望的抗磨性的量。

[0030] 润滑油制剂的制备中，通常把添加剂以 1 至 99wt%的活性成分浓缩液的形式引入烃油中，例如矿物润滑油，或其它合适的溶剂。通常在形成最终的润滑剂，例如曲轴箱发动机油中，可以以 0.05 至 10 重量份的润滑油/1 重量份的添加剂包来添加这些浓缩液。当然，浓缩液的目的是为了使各种材料的处理变得不太困难和棘手，以及促进在最终混合物中的溶解和分散。

[0031] 上述烃可溶镁化合物制备的润滑剂组合物被用于各种应用中。对于压缩点火发动机和火花点火发动机来说，令人期望的是润滑剂组合物符合或超过所公布的 GF-4 或 API-CI-4 标准。按照前述 GF-4 或 API-CI-4 标准的润滑剂组合物包括基础油和油添加剂包，从而提供全调配的润滑剂。用于本发明的润滑剂的基础油是润滑粘度油，其选自天然润滑油、合成润滑油及它们的混合物。这种基础油包括通常用作用于火花点火和压缩点火的内燃机（如汽车和卡车发动机、船舶和铁路柴油机等）的曲轴箱润滑油的那些。

[0032] 天然油包括动物油和植物油(例如，蓖麻油、猪油)，液体石油(liquid petroleum oils)和链烷、环烷及混合链烷-环烷类型的加氢、溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。衍生自煤和页岩的润滑粘度的油也是有用的基础油。本发明的示范实施方案中所用的合成润滑油包括众多通常使用的合成烃油之一，其包括但不限于，聚- α -烯烃、烷基化芳族化合物(alkylated aromatics)、烯化氧聚合物、共聚体(interpolymers)、共聚物(copolymers)和其衍生物，这里末端羟基已经通过酯化、醚化等改性、二羧酸和硅基油的酯。

[0033] 全调配的润滑剂通常包含添加剂包，文中称为分散剂/抑制剂包或 DI 包，其将提供制剂中所要求的特性。例如，合适的 DI 包在美国专利 5,204,012 和 6,034,040 中进行了描述。其中，添加剂包中所包括的添加剂类型可以是分散剂、摩擦改性剂、密封增强剂(seal swell agents)、抗氧化剂、抑泡剂、光滑剂(lubricity agents)、防锈剂(rust inhibitor)、缓蚀剂(corrosion inhibitor)、破乳剂、粘度指数改进剂，等等。这些组分中的一些是本领域技术人员公知的，并且通常以常规量与文中所述的添加剂和组合物一起使用。

分散剂

[0034] 润滑剂组合物的另一个组分是至少一种聚亚烷基化合物衍生的分散剂。聚亚烷基化合物的数均分子量可以为约 400 至约 5000 或更大。可使用的分散剂包括但不限于，胺、醇、酰胺或酯极性部分，其经常通过桥连基团连接到聚合物主链上。分散剂可以选自例如在美国专利 3,697,574 和 3,736,357 中所述的曼尼希 (Mannich) 分散剂；美国专利 4,234,435 和 4,636,322 中所述的无灰琥珀酰亚胺分散剂；美国专利 3,219,666、3,565,804 和 5,633,326 中所述的胺分散剂；美国专利 5,936,041、5,643,859 和 5,627,259 中所述的 Koch 分散剂，以及美

国专利 5,851,965; 5,853,434 和 5,792,729 中所述的聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂。

[0035] 特别合适的分散剂是聚异丁烯(PIB)化合物衍生的聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂。分散剂可以是数均分子量范围在约 800 至约 3000 之间且反应性 PIB 含量在约 50 至约 60% 之间的分散剂的混合物。润滑剂组合物中分散剂的总量可以是润滑剂组合物总重量的约 1-约 10wt%。

摩擦改性剂

[0036] 文中所述的润滑油组合物中可以包括油溶摩擦改性剂。这种摩擦改性剂可以选自含氮、无氮和/或无胺摩擦改性剂。通常，摩擦改性剂的用量可以是润滑油组合物的约 0.02 至 2.0wt%。优选地，使用 0.05-1.0wt%，更优选地，0.1-0.5wt% 的摩擦改性剂。

[0037] 可以使用的这种含氮摩擦改性剂的实例包括但不限于，咪唑啉、酰胺、胺、琥珀酰亚胺、烷氧基化的胺、烷氧基化的醚胺、氧化胺、酰氨基胺(amidoamine)、腈、甜菜碱(betaine)、季胺、酰亚胺、胺盐、氨基胍(guanadine)、链烷醇酰胺，等等。

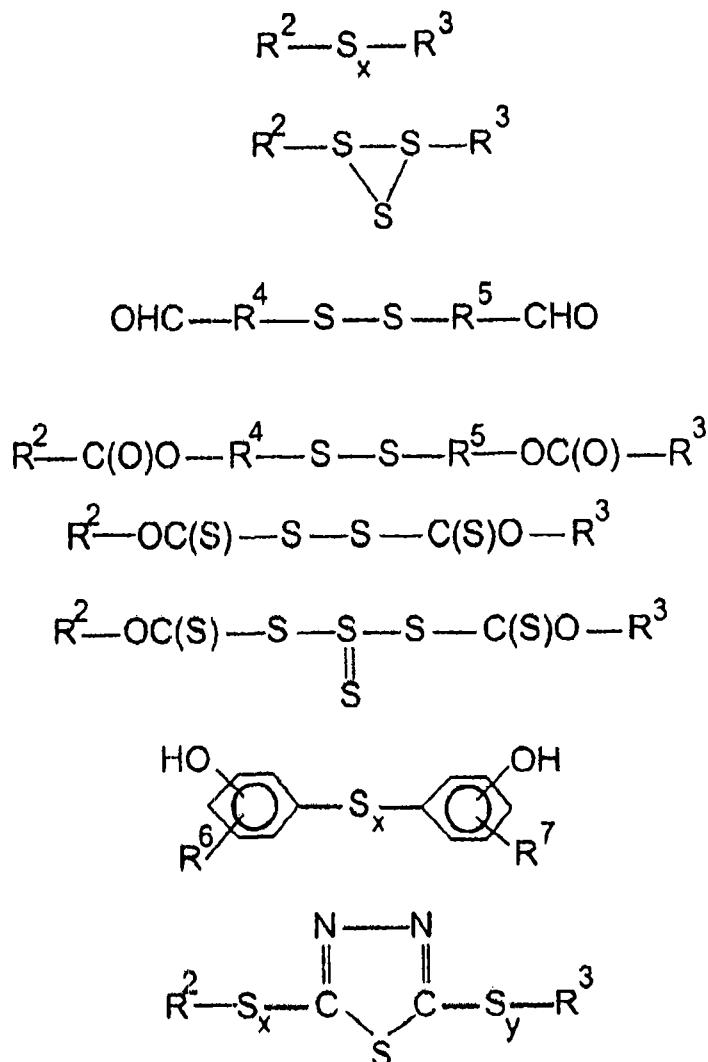
[0038] 这种摩擦改性剂可以包含烃基，其可以选自直链、支链或芳族烃基或它们的混合物，且可以是饱和或未饱和的。烃基主要由碳和氢组成，但可以含有一个或更多杂原子例如硫或氧。合适的烃基范围从 12 至 25 个碳原子且可以是饱和或未饱和的。更优选的是那些直链烃基。

[0039] 示例性的摩擦改性剂包括多胺的酰胺。这种化合物可以具有直链烃基，饱和或未饱和的或它们的混合物，且含有不超过约 12 至约 25 个碳原子。

[0040] 其它示例性的摩擦改性剂包括烷氧基化的胺和烷氧基化的醚胺，最优选的是烷氧基化的胺含有约 2 摩尔烯化氧/1 摩尔氮。这种化合物可以具有直链烃基，饱和或未饱和的或它们的混合物。它们含有不超过约 12 至约 25 个碳原子，且可以在烃链中含有一个或更多个杂原子。乙氧基化的胺和乙氧基化的醚胺是特别合适的含氮摩擦改性剂。胺和酰胺可以本身被使用或者以与硼化合物例如氧化硼、卤化硼、偏硼酸盐(metaborate)、硼酸或单、双或三烷基硼酸酯的加合物或反应产物的形式使用。

[0041] 可以用作摩擦改性剂的无灰有机多硫化物包括下式表示的有机化合物，例如油或脂肪或聚烯烃的硫化物，其中分子结构中存在着具有两个或更多

邻接或结合在一起的硫原子的硫原子基团。



[0042] 上式中, R^2 和 R^3 独立地表示直链、支链、脂环族或芳族烃基, 其中以任何组合的方式可选择性地包含直链、支链、脂环族单元和芳族单元。可以含有未饱和的键, 但饱和烃基是期望的。它们之中, 特别期望的是烷基、芳基、烷芳基、苯甲基和烷基苯甲基。

[0043] R^3 和 R^4 独立地表示直链、支链、脂环族或芳族的具有两个结合位点的烃基, 并且其中以任何组合的方式可选择性地包含直链、支链、脂环族单元和芳族单元。可以含有未饱和的键, 但饱和烃基的期望的。它们之中, 特别期望的是亚烷基。

[0044] R^6 和 R^7 独立地表示直链或支链烃基。下标“x”和“y”独立地表示 2 或

更大的整数。

[0045] 例如，具体来说，可以提及的是硫化鲸油(sperm oil)、硫化蒎烯油(pinene oil)、硫化豆油(soybean oil)、硫化聚烯烃、二烷基二硫化物、二烷基多硫化物、二苯二硫、2-叔丁基二硫化物、聚烯烃多硫化物、噻重氮(thiadiazole)型化合物例如二烷基多硫烷基噻重氮(bis-alkyl polysulfanyl thiadiazole)和硫化苯酚。在这些化合物中，期望的是二烷基多硫化物、二苯二硫和噻重氮型化合物。特别优选的是二烷基多硫烷基噻重氮。

[0046] 对于润滑添加剂，可以使用含金属的化合物如具有多硫化物键的苯酚钙。但是，由于这种化合物具有大的摩擦系数，这种化合物的使用可能不总是合适的。相反地，上述有机多硫化物可以是不含金属的无灰化合物，且在与其它摩擦改性剂联用时在长时间保持低摩擦系数方面显示出优异的性能。

[0047] 当以硫(S)，相对于润滑剂组合物总量来计算的话，上述无灰有机多硫化物(后文简称为“多硫化物”)的添加量在 0.01 至 0.4wt%之间，通常为 0.1-0.3 wt%，期望地为 0.2-0.3 wt%。如果添加量少于 0.01 wt%，就很难达到期望的效果，然而如果它超过 0.4 wt%，就有腐蚀磨损增加的危险。

[0048] 可用于本文中所公开的润滑油组合物的有机、无灰(无金属)、无氮摩擦改性剂通常是已知的，包括羧酸和酐与链烷醇或二元醇反应形成的酯，其中所述脂肪酸是特别合适的羧酸。其它有用的摩擦改性剂通常包括共价连接到亲油(oleophilic)烃链上的极性端基(例如羧基或羟基)。羧酸和酐与链烷醇的酯描述在美国专利4,702,850中。特别优选的与镁化合物联合使用的摩擦改性剂是酯，例如单油酸丙三酯(GMO, glycerol monooleate)。

[0049] 上述摩擦改性剂以有效量包括在本文中所公开的润滑剂组合物中使得与镁化合物结合时，组合物能够可靠地通过高频往复式试验台磨损测试(HFRR, high frequency reciprocating rig wear test)。例如，含镁润滑油组合物中可以加入足够量的摩擦改性剂，从而获得少于约 100 平方微米的平均 HFRR 磨损伤疤(wear scar)。通常，为了提供期望的效果，基于润滑油组合物的总重量，添加的摩擦改性剂的量可以是约 0.25wt%至约 2.0wt%(AI)。

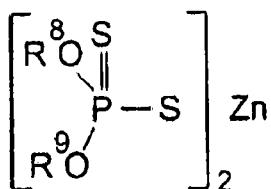
抗磨损剂

[0050] 二烃基二硫代磷酸金属盐抗磨损剂可以与镁化合物联合添加到示范

实施方案所述的润滑油组合物中。这种抗磨损剂包括二烃基二硫代磷酸金属盐，其中金属可以是碱或碱土金属，或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。锌盐最常用于润滑油中。

[0051] 二烃基二硫代磷酸金属盐可以根据已知的技术制备，包括首先形成二烃基二硫代磷酸(DDPA)，通常通过一种或更多种醇或苯酚与 P_2S_5 反应而实现，然后用金属化合物中和所形成的 DDPA。例如，二硫代磷酸可以通过伯醇和仲醇的混合物反应而制成。备选地，多种二硫代磷酸可以被制备，其中在一种上的烃基在性质上是完全仲属的(entirely secondary)，而在其它上的烃基在性质上是完全伯属的(entirely primary)。为了制得金属盐，可以使用任何碱性或中性金属化合物，但是最常用的是氧化物，氢氧化物和碳酸盐。由于中和反应中使用过量的碱性金属化合物，商业可得的添加剂经常含有过量的金属。

[0052] 通常使用的二烃基二硫代磷酸锌(ZDDP)是二烃基二硫代磷酸的油溶盐，并且可以由下式表示：



其中 R^8 和 R^9 可以是相同或不同的烃基，含有 1 至 18，通常 2 至 12 个碳原子，并且包括基团例如烷基、(链)烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和环脂基。优选的 R^8 和 R^9 是 2 至 8 个碳原子的烷基。因此，基团可以是，例如，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，二硫代磷酸中的碳原子总数(即， R^8 和 R^9)将通常是约 5 或更多。因此，二烃基二硫代磷酸锌可以包括二烷基二硫代磷酸锌。

[0053] 为了限制 ZDDP 引入润滑油组合物中磷的数量至不超过 0.1wt% (1000ppm) 磷，理想地，加入润滑油组合物中的 ZDDP 的量应当不超过约 1.0 wt%，基于润滑油组合物的总量。与含镁清洁剂结合的话，来自润滑油中的 ZDDP 的磷的数量理想地不超过约 500 ppm，更理想地，约 250 至约 500 ppm 磷，以便提供最佳的磨损伤疤结果。

[0054] 其它添加剂，例如下面所述的，也可以存在于本文中所述的润滑油组合物中。

粘度改性剂

[0055] 粘度改性剂(VM)的功能是向润滑剂赋予高温和低温的可操作性。使用的 VM 可以是单功能的，或者多功能的。

[0056] 同样具有分散剂功能的多功能粘度改性剂也是已知的。合适的粘度改性剂是聚异丁烯、乙烯与丙烯以及高级 α -烯烃的共聚物、聚甲基丙烯酸酯 (polymethacrylates)、聚烷基甲基丙烯酸酯(polyalkylmethacrylates)、甲基丙烯酸酯共聚物、未饱和二羧酸和乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚体，和苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯和异戊二烯/丁二烯的部分氢化共聚物，以及丁二烯和异戊二烯和异戊二烯/二乙烯基苯的部分氢化均聚物(partially hydrogenated homopolymers of butadiene and isoprene and isoprene/divinylbenzene)。

氧化抑制剂

[0057] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低了基本油料(base stock)在使用期间变质的趋势，这种变质可能由氧化产物如金属表面的泥(sludge)状或漆(varnish)状沉淀物以及粘度增加证明。这种氧化抑制剂包括受阻酚、具有 C₅-C₁₂ 烷基侧链的烷基酚硫代酯的碱土金属盐、硫化壬基苯酚钙、无灰油溶酚盐和硫化酚盐、磷酸硫化(phosphosulfurized)或硫化(sulfurized)烃、磷酯(phosphorus esters)、金属硫代氨基甲酸酯和美国专利 4,867,890 中公开的油溶铜化合物。

防锈剂

[0058] 可以使用防锈剂，其选自非离子聚氧化亚烷基多元醇和其酯、聚氧化亚烷基苯酚，以及阴离子烷基磺酸。

缓蚀剂

[0059] 可以使用含铜和铅的缓蚀剂，但是对于所公开的实施方案的制剂来说，通常不需要。通常这种化合物是含有 5 至 50 个碳原子的噻重氮多硫化物，它们的衍生物和其聚合物。典型的是：1,3,4 噻重氮衍生物，例如美国专利

2,719,125; 2,719,126 和 3,087,932 中公开的那些；其它类似的材料描述在美国专利 3,821,236; 3,904,537; 4,097,387; 4,107,059; 4,136,043; 4,188,299 和 4,193,882 中。其它添加剂是噻重氮的硫代和多硫代亚磺酰胺(sulfenamide)，例如英国专利说明书 1,560,830 中公开的那些。苯并三唑衍生物也属于这种添加剂。当在润滑组合物中包括这些化合物时，通常它们的含量不超过 0.2 wt% 的活性组分。

破乳剂

[0060] 可以使用少量的破乳组分。适用的破乳组分描述在 EP 330,522 中。破乳组分可以通过烯化氧与双环氧化物和多元醇的反应获得的加合物的反应而制得。使用的破乳组分的含量可以不超过 0.1 质量% 活性组分。0.001-0.05 质量% 的活性组分的处理率(treat rate) 是合适的。

倾点下降剂

[0061] 倾点下降剂，又称为润滑油流动改进剂，降低流体将流动或可以被倾泻的最低温度。这些添加剂是公知的。这些改善流体低温流动性的添加剂的代表是 C₈-C₁₈ 二烷基延胡索酸酯/醋酸乙烯酯共聚物，聚烷基甲基丙烯酸酯等。

防沫剂

[0062] 可以通过许多化合物来提供泡沫控制，所述化合物 包括 聚硅氧烷型防沫剂，例如，硅酮油或聚二甲基硅氧烷。

[0063] 一些上述的添加剂可以提供多重效果；因此例如，单个添加剂可以作为分散剂-氧化抑制剂。这种方法是公知的并不需要进一步详细说明。

[0064] 单独的添加剂可以以任何合适的方法加入基本油料中。因此，每一种组分都可以在期望浓度水平下通过将其分散或溶解在基本油料或基础油共混物而直接添加到基本油料或基础油共混物中。可以在室温或高温下进行这种共混。

[0065] 镁化合物添加剂可以直接添加到润滑油组合物中。但是，在一个实施方案中，使用一种基本惰性，通常为液体的有机稀释剂，例如矿物油、合成油、石脑油、烷基化(例如，C₁₀-C₁₃ 烷基)苯、甲苯或二甲苯对它们进行稀释，形成一种添加剂浓缩液。通常这些浓缩液含有的镁化合物的量为约 1wt%-约

100wt%，在一个实施方案中为约 10wt%-约 90wt%。

[0066] 适用于配制本文中所述的组合物、添加剂和浓缩液的基础油可以选自合成或天然油或它们的混合物中的任一种。合成基础油包括二羧酸、聚乙二醇和醇的烷基酯、聚 α -烯烃，包括聚丁烯、烷基苯、磷酸的有机酯，以及聚硅酮油。天然基础油包括矿物润滑剂，其可以就其天然来源(crude source)而言广泛地变化，例如，它们是链烷的、环烷的或混合链烷-环烷的。通常，基础油的粘度，在 100°C，为约 2.5-约 15 cSt，理想地，约 2.5-约 11 cSt。

[0067] 因此，可以使用的所用的基础油可以选自美国石油学会(API)基础油互换性准则(American Petroleum Institute(API) Base Oil Interchaneability Guidelines)规定的 I-V 族基础油中的任一种。所述基础油族如下：

基础油族 ¹	硫(wt%)		饱和化合物 (wt%)	粘度指数
族 I	>0.03	和/或	<90	80-120
族 II	<0.03	和	>90	80-120
族 III	<0.03	和	>90	>120
族 IV	全部为聚 α -烯烃(PAO)			
族 V	未包括在族 I-IV 中的全部其它			

¹ 族 I-III 是矿物油基本油料

[0068] 在配制本文中所述的组合物中所用的添加剂可以单独地或以各种子组合的方式混入基础油中。但是，优选使用添加剂浓缩液(即，添加剂加上稀释剂，例如烃溶剂)同时混入所有组分。添加剂浓缩液的使用利用了，当以添加剂浓缩液形式的时候，组分的组合所提供的相互混溶性。同样，浓缩液的使用减少了共混时间，降低了共混失误的可能性。

[0069] 实施方案提供了一种用于内燃机的润滑油，其中加入的烃可溶镁化合物的浓度是较低的，按照在油中的元素镁计，提供了约 120-约 2000 ppm 的镁。在一个实施方案中，镁化合物在润滑剂组合物中以充足的量存在，从而提供了约 250-约 1500 ppm 的镁，而在进一步的实施方案中，约 450-约 1000 ppm 的镁金属。

[0070] 下面给出的实施例是为了举例说明实施方案的各个方面，并不以任何形式对实施方案进行限定。

实施例

[0071] 制备了 12 种全调配的润滑剂组合物，并使用高频往复式试验台 (HFRR) 比较组合物的磨损性能。在 HFRR 测试中，钢球相对于浸在油中的钢盘来回摇摆，速度 20Hz，幅度为 1 mm。在球和盘之间施加了 7 牛顿(~ 1.0 GPa) 的负载，且测试在 120°C 进行一小时。测试后，使用获自 Precision Devices, Inc., Middleton, Wisconsin 的 MICRO ANALYZER 2000 测量 HFRR 盘上的磨损伤疤的表面痕迹。磨损伤疤的横截面积可以在 700 克负载和 120°C 条件下由分析器报道。表中也列出了磨损伤疤测量值的标准偏差。每一种润滑剂组合物含有常规 DI 包，其提供了约 9 wt% 的润滑剂组合物。DI 包中包含常规量的清洁剂、分散剂、抗磨损添加剂、摩擦改性剂、防沫剂和抗氧化剂。制剂还包含少量或没有 ZDDP 以及 0.35 或没有单油酸丙三酯摩擦改性剂。样品 1-4 不含有 ZDDP，且含有钙或镁清洁剂。样品 5-8 含有 0.05 wt% 的 ZDDP，且含有钙或镁清洁剂。样品 9-12 含有 0.025 wt% 的 ZDDP，且含有钙或镁清洁剂。下表给出了制剂和结果：

表

成分	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
ZnDDP wt%	0	0	0	0	0.05	0.05
镁清洁剂	无	有	无	有	无	有
钙清洁剂	有	无	有	无	有	无
单油酸丙三酯 wt%	0	0	0.35	0.35	0	0
物理数据						
HFRR 上的磨损伤疤 (平方微米)	22	32	154	218	103	47
磨损伤疤的标准偏差	2	0	2	2	8	12

成分	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10	样品 11	样品 12
ZnDDP wt%	0.05	0.05	0.025	0.025	0.025	0.025
镁清洁剂	无	有	无	有	无	有
钙清洁剂	有	无	有	无	有	无
单油酸丙三酯 wt%	0.35	0.35	0	0	0.35	0.35
物理数据						
HFRR 上的磨损伤疤 (平方微米)	177	136	30	28	103	55
磨损伤疤的标准偏差	23	15	8	1	11	13

[0072] 如上述结果所示，相比用含钙清洁剂和 ZDDP 配制的样品 5、7、9 和 11，用含镁清洁剂和 ZDDP 配制的样品 6、8、10 和 12 产生了较低的磨损伤疤。相比含有 0.05wt% ZDDP 的润滑剂(样品 5-8)，含有 0.025wt% ZDDP 的润滑剂(样品 9-12)产生了最低的磨损伤疤。

[0073] 更具体地，样品 1 和 3，相比样品 2 和 4 产生了较低的磨损伤疤。这说明了在 ZDDP 不存在时，含钙的清洁剂相比含镁的清洁剂更好地防止磨损。相比样品 3 和 4 的磨损结果与样品 1 和 2 的结果，说明了表面活性摩擦改性剂的添加干扰了钙和镁清洁剂的抗磨损性能。但是，摩擦改性剂是提高油的燃料效率性能所必需的，且将通常包含在全调配的油中。

[0074] 令人惊讶地，相比样品 5 和 7，样品 6 和 8 分别产生了较低的磨损伤疤，虽然样品 6 和 8 中存在含镁清洁剂。相比样品 5 至 8，含有更少的 ZDDP 的样品 9 至 12 产生了甚至更低的磨损伤疤。此外，样品 12 中的单油酸丙三酯的存在与含镁清洁剂一起防止了磨损，相比于用含钙清洁剂配制的样品 11，效果更好。

[0075] 期望地，含有约 120-约 2000ppm 的烃可溶镁化合物形式的镁化合物将使得能够减少常规的磷或硫抗磨损剂，从而改善车辆上的污染控制设备的性能，同时达到相似或更好的抗磨损性能或益处。

[0076] 在本说明书的许多地方引用了大量的美国专利。这些引用文献被全文引用到本说明书中，就如同其全文在本文中列出。

[0077] 前述的实施方式在实践中可以允许较大的改变。因此，这些实施方式不用于限定上文所述的特定实例。而是，前述实施方式在包括法律可允许的其等价物在内的所附权利要求的精神和范围以内。

[0078] 专利权人不意图将任何所公开的实施方案奉献于公众，并且就任何所公开的变化或变更可能未在文字上落入权利要求的范围的情况来说，在等价原则下它们被认为是其一部分。

[0079] 总之，本发明体现在以下要点中：

要点 1 一种包含润滑剂组合物的润滑表面，所述润滑剂组合物含有润滑粘度的基础油，以及一定数量的至少一种烃可溶镁化合物，相比于没有镁化合物的润滑剂组合物的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的表面磨损的降低，其中润滑剂组合物包含不超过约 0.05wt% 的磷。

要点2 要点1所述的润滑表面，其中润滑表面包括发动机驱动装置（engine drive train）。

要点3 要点1所述的润滑表面，其中润滑表面包括内燃机的内表面或组件。

要点4 要点1所述的润滑表面，其中润滑表面包括压缩点火发动机的内表面或组件。

要点5 要点1所述的润滑表面，其中镁化合物包括磺酸镁。

要点6 要点2所述的润滑表面，其中磺酸镁包括具有总碱值(TBN)范围在约300至约500之间的高碱性磺酸盐（overbased sulfonate）。

要点7 要点1所述的润滑表面，其中在润滑剂组合物中，磷含量范围从约250至约500 ppm。

要点8 要点1所述的润滑表面，其中润滑剂组合物还包括无金属的摩擦改性剂，其选自丙三醇酯和胺化合物。

要点9 一种包括要点1所述的润滑表面的机动车辆。

要点10 要点1所述的润滑表面，其中在润滑剂组合物中的烃可溶镁化合物的量范围从约0.15 wt%-约2.0 wt%。

要点11 一种车辆，所述车辆具有移动部件并且包含用于润滑该移动部件的润滑剂，所述润滑剂包括润滑粘度的油以及一定量的提供一定量的至少一种烃可溶镁化合物的抗磨损剂，相比于没有镁化合物的润滑剂组合物的移动部件的降低表面磨损来说，其有效地提供更大的移动部件的表面磨损的降低，其中润滑剂组合物包含不超过约500 ppm的磷。

要点12 要点11所述的车辆，其中镁化合物包括磺酸镁。

要点13 要点12所述的车辆，其中磺酸镁包括具有总碱值(TBN)范围在约300至约500之间的高碱性磺酸盐。

要点14 要点11所述的车辆，其中在润滑剂组合物中，磷含量范围从约250至约500 ppm。

要点15 要点11所述的车辆，其中润滑剂组合物还包括无金属的摩擦改性剂，其选自丙三醇酯和胺化合物。

要点16 要点11所述的车辆，其中在润滑剂组合物中的镁化合物的量范围从约0.15 wt%-约2.0 wt%。

要点 17 要点 11 所述的车辆，其中移动部件包括重型柴油机。

要点 18 一种全调配的润滑剂组合物，包括润滑粘度的基础油组分，以及一定量的提供一定量的至少一种烃可溶镁化合物的抗磨损剂，其有效地提供了大于没有镁化合物的润滑剂组合物的磨损降低量的磨损降低，其中润滑剂组合物包含不超过约 500 ppm 的磷，且没有钙清洁剂和有机钼化合物。

要点 19 要点 18 的润滑剂组合物，其中润滑剂组合物包括适合用于压缩点火发动机的低灰、低硫以及低磷润滑剂组合物。

要点 20 要点 18 的润滑剂组合物，其中镁化合物包括具有总碱值(TBN)范围在约 300 至约 500 之间的高碱性磺酸镁。

要点 21 要点 18 的润滑剂组合物，其中在润滑剂组合物中，磷含量范围从约 250 至约 500 ppm。

要点 22 要点 18 的润滑剂组合物，还包括无金属的摩擦改性剂，其选自丙三醇酯和胺化合物。

要点 23 要点 18 的润滑剂组合物，其中在润滑剂组合物中的镁化合物的量范围从约 0.15 wt%-约 2.0 wt%。

要点 24 一种润滑添加剂浓缩液，用于给润滑剂组合物提供改进的抗磨损性，所述浓缩液基本不含钙且包括烃基载体流体，以及一定量的至少一种烃可溶镁化合物，其足以给含有所述浓缩液的润滑剂组合物提供约 120-约 2000 ppm 的镁。

要点 25 要点 24 的添加剂浓缩液，其中镁化合物包括具有总碱值(TBN)范围在约 300 至约 500 之间的高碱性磺酸镁。

要点 26 一种包括基础油和要点 24 所述的添加剂浓缩液的润滑剂组合物。

要点 27 一种用显示出增加的抗磨损性的润滑油来润滑移动部件的方法，所述方法包括 使用 包含基础油和基本不含钙的抗磨损添加剂的润滑剂组合物作为一个或更多个移动部件的润滑油，所述抗磨损添加剂包括烃基载体流体，以及一定量的烃可溶镁化合物，其足以在润滑油中提供约 120 至约 2000 ppm 的镁。

要点 28 要点 27 的方法，其中移动部件包括发动机的移动部件。

要点 29 要点 28 的方法，其中发动机选自压缩点火发动机和火花点火发

动机。

要点30 要点28的方法，其中发动机包括具有曲轴箱的内燃机，其中润滑油 包括 发动机曲轴箱内存在的曲轴箱润滑油(crankcase oil)。

要点31 要点27的方法，其中润滑油包括含发动机的车辆的驱动装置 (drive train) 中存在的 驱动装置润滑剂 (drive train lubricant)。

要点32 要点27的方法，其中润滑油还包括无金属的摩擦改性剂，其选自丙三醇酯和胺化合物。