

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10M 125/24 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02149934.9

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497558C

[22] 申请日 2002.11.8 [21] 申请号 02149934.9

[30] 优先权

[32] 2001.11.9 [33] EP [31] 01309510.4

[32] 2002.1.14 [33] EP [31] 02250224.9

[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 R·罗宾逊 R·W·格莱德

A·J·布朗 S·S·M·常

S·阿罗史密斯

[56] 参考文献

CN 1138621A 1996.12.24

CN 1314459A 2001.9.26

CN 1258310A 2000.6.28

审查员 王素燕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

润滑油组合物

[57] 摘要

一种曲轴箱润滑油组合物，它包含，主要量的一种润滑粘度的油，以及分别次要量的一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，其中，该润滑油组合物具有基于该油组合物的质量为：大于 200 质量 ppm 的硼，小于 600 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。这样的组合物表现了提供改良的耐磨性。

1. 一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的曲轴箱润滑油组合物：主要量的一种润滑粘度的油，以及分别次要量的一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，其中，该润滑油组合物具有基于该油组合物的质量为：大于 600 质量 ppm 的硼，小于 300 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫，而且，其中该润滑油组合物不含硼酸酯添加剂。

2. 权利要求 1 的曲轴箱润滑油组合物，其中所述一种或多种添加剂包含至少两种不同金属的至少两种去污剂。

3. 权利要求 1 的曲轴箱润滑油组合物，其中所述一种或多种共添加剂包含一种去污添加剂组合物，所述去污添加剂组合物包含相同金属的一种或多种去污剂，而且其中所述一种或多种去污剂是不同类别的表面活性剂。

4. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中，该组合物进一步包含次要量的一种含钼添加剂，或者通过掺合次要量的一种含钼添加剂制备的。

5. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中，所述含硼添加剂选自：含硼分散剂，含硼分散剂 VI 改进剂，碱金属的或混合碱金属的或碱土金属的硼酸盐，含硼高碱性金属去污剂，含硼环氧化物，以及硼酸酰胺。

6. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，呈 SAE 10WX 或 SAE 5WX 或 SAE 0WX 油组合物的形式，其中，X 表示 20、30 和 40 的任一值。

7. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，它含次要量的一种基于水杨酸盐的去污剂。

8. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中，按 ASTM D-874 测定的该组合物的灰分含量基于该组合物的质量小于 1.5 质量%。

9. 一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的添加剂组合物：一种稀释油或载体油，一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，上述组分呈这样的比率以致当一种曲轴箱润滑油组合物包含 2 ~ 20 质量%的这些添加剂时提供这样一种曲轴箱润滑油组合物，它具有基

于该油组合物的质量为：大于 600 质量 ppm 的硼，小于 300 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫，而且，其中该添加剂组合物不含硼酸酯。

10. 权利要求 9 的添加剂组合物，它进一步包含一种去污添加剂组合物，该去污添加剂组合物包含至少两种金属的至少两种去污剂。

11. 一种赋予曲轴箱润滑油组合物耐磨性的方法，所述曲轴箱润滑油组合物包含，基于该油组合物的质量为：小于 300 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫，所述方法通过在所述组合物中补充一种含硼添加剂而提供基于该组合物的质量大于 600 质量 ppm 的硼，其中该组合物不含硼酸酯添加剂。

12. 一种润滑火花点火的或压缩点火的内燃机曲轴箱的方法，该方法包括，为所述内燃机提供权利要求 1 ~ 8 任一项的润滑油组合物。

13. 提供至少 600ppm 硼的含硼添加剂在一种曲轴箱润滑油组合物中提供耐磨性的应用，所述润滑油组合物包含，基于该油组合物的质量为：小于 300 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

14. 提供至少 600ppm 硼的含硼添加剂和有效量的含钼添加剂在一种润滑油组合物中为所述油组合物提供减小摩擦的特性和/或抗氧化特性的应用，所述润滑油组合物包含，基于该油组合物的质量为：小于 300 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

润滑油组合物

本发明涉及润滑油组合物，更具体地涉及适用于活塞式发动机，特别是汽油(火花点火的)发动机和柴油(压缩点火的)发动机，曲轴箱润滑的组合物。这样的组合物可称为曲轴箱润滑剂。

内燃机的大部分驱动部件呈流体润滑状态，但是，某些滑动部件(例如，活塞和气阀机构)则呈混合润滑状态或边界润滑状态。为了提供这些润滑状态中由摩擦引起的耐磨性，有必要提供含减小磨耗的添加剂的发动机油。多年来，一直将二烷基二硫代磷酸锌(“ZDDPs”)用作标准的抗磨添加剂。

ZDDPs的应用引起的一个问题是它们的磷含量：来自ZDDPs的磷衍生物可能毒化废气催化转化器的组分。催化转化器被用于减小污染和满足政府的规定，即，要求减小内燃机排放的废气中不希望的气体(例如，烃、一氧化碳和氮的氧化物)含量。这样的转化器利用放置在废气流(例如，机动车的废气)中的催化剂来处理不希望的气体。磷衍生物(例如，ZDDPs的分解产物)可能被带入废气，人们认为它们在那里使催化剂中毒。所以，含磷添加剂的发动机油的应用可能大为缩短催化转化器的使用寿命和减小它的效果。因此，希望减小或消除发动机油的磷含量以便保持催化转化器的活性和延长它的使用寿命。再者，含硫的组分有可能使催化剂(例如，用于减少氮的氧化物含量的那些催化剂)中毒。

所以，政府和汽车制造业坚决要求减小润滑油组合物中的磷和硫含量。然而，如果这样做的话(例如，通过减小ZDDP的含量)，润滑油组合物的抗磨特性就会减小。本领域已经通过一些方法解决了这个问题，例如：

WO 96/37582描述了一种润滑油组合物，它包含二硫代氨基甲酸亚硫酸钼，二烷基二硫代磷酸锌，以及规定比率的水杨酸钙和水杨酸镁，

其中，来自所述钼化合物的钼含量是 200 ~ 1000 ppm，来自所述锌化合物的锌含量是 0.04 ~ 0.15 质量%，而且所述金属水杨酸盐的量是 0.5 ~ 10 质量%。

EP-A-0 280 579 和 EP-A-0 280 580 描述了锌和磷含量减小了或者含量为零的润滑油组合物，它包含：5 ~ 500 ppm 呈油溶性形式的铜，一种或多种含硫化合物(提供 0.5 ~ 2.0 质量%的硫)以及一种轴承缓蚀剂。

EP-A-0 609 623、US-A-5,629,272 和 EP-A-0 814 148 描述了油组合物，它们包含：含金属的去污剂、ZDDP 和含硼无灰的分散剂，其特征在于，所述组合物进一步包含一种抗磨添加剂，它包含脂族酰胺和二硫代氨基甲酸盐化合物或者脂肪酸和硼酸的酯。

现在意外地发现了，按本发明，一定含量的硼可赋予曲轴箱润滑油令人满意的抗磨特性，即使磷和硫含量低的油组合物也一样。

因此，在第一方面，本发明提供了一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的曲轴箱润滑油组合物：主要量的一种润滑粘度的油，以及分别次要量的一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，其中，该润滑油组合物具有基于该油组合物的质量为：大于 200 质量 ppm 的硼，小于 600 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

在第二方面，本发明提供了一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的曲轴箱润滑油组合物：主要量的一种润滑粘度的油，以及分别次要量的一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，其中，该润滑油组合物具有基于该油组合物的质量为：大于 300 质量 ppm 的硼，小于 900 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

在第三方面，本发明提供了一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的曲轴箱润滑油组合物：主要量的一种润滑粘度的油，以及分别次要量的一种含硼添加剂、一种去污添加剂组合物和一种或多种共添加剂，其中，该润滑油组合物具有基于该油组合物的质量为：大于 150 质量 ppm 的硼，小于 800 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫，条件是所述去污添加剂组合物包含至少两种金属的至少两种去

污剂。

在第四方面，本发明提供了一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的添加剂组合物：一种稀释油或载体油，一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，上述组分呈这样的比率以致当一种曲轴箱润滑油组合物包含 2~20 质量% 的这些添加剂时提供这样一种曲轴箱润滑油组合物，它具有基于该油组合物的质量为：大于 200 质量 ppm 的硼，小于 600 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

在第五方面，本发明提供了一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的添加剂组合物：一种稀释油或载体油，一种含硼添加剂和一种或多种共添加剂，上述组分呈这样的比率以致当一种曲轴箱润滑油组合物包含 2~20 质量% 的这些添加剂时提供这样一种曲轴箱润滑油组合物，它具有基于该油组合物的质量为：大于 300 质量 ppm 的硼，小于 900 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

在第六方面，本发明提供了一种包含下列组分或者通过掺合下列组分制备的添加剂组合物：一种稀释油或载体油，一种含硼添加剂，一种包含至少两种金属的至少两种去污剂的去污添加剂组合物，以及一种或多种共添加剂，上述组分呈这样的比率以致当一种曲轴箱润滑油组合物包含 2~20 质量% 的这些添加剂时提供这样一种曲轴箱润滑油组合物，它具有基于该油组合物的质量为：大于 150 质量 ppm 的硼，小于 800 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫。

在第七方面，本发明提供了一种赋予一种曲轴箱润滑油组合物耐磨性(抗磨特性)的方法，所述曲轴箱润滑油组合物包含，基于该油组合物的质量为：小于 900 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫，所述方法通过在所述油组合物中补充一种含硼添加剂而提供基于该油组合物的质量大于 50 质量 ppm 的硼。

在第八方面，本发明提供了一种润滑火花点火的或压缩点火的内燃机的曲轴箱的方法，该方法包括，为所述内燃机提供本发明第一、第二或第三方面的润滑油组合物。

在第九方面，本发明提供了有效量的含硼添加剂在曲轴箱润滑油

组合物中的应用,所述润滑油组合物包含,基于该油组合物的质量为:小于 900 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫,从而提供耐磨性,特别是在 Peugeot TU3M 磨损试验和/或 Sequence IVA 试验中。有效量优选是足以提供基于所述油组合物的质量至少 50 质量 ppm 硼的量。

在第十方面,本发明提供了有效量的含硼添加剂和有效量的含钼添加剂在润滑油组合物中的应用,所述润滑油组合物包含,基于该油组合物的质量为:小于 900 质量 ppm 的磷和小于 4000 质量 ppm 的硫,从而为所述油组合物提供减小摩擦的特性和/或抗氧化特性。

在本说明书中:

“主要量”表示超过所述组合物的 50 质量%。

“次要量”表示少于所述组合物的 50 质量%,既相对于所述添加剂又相对于所述组合物中存在的全部添加剂的总质量%,是作为某种或某些添加剂的活性组分计算的。

“包含或包括”或相关的术语应当看成是说明所叙述的特征、步骤、整数或组分的存在,但不排除一种或多种其它特征、步骤、整数、组分或其组合的存在或添加。

“TBN”是按 ASTM D2896 测定的总碱值。

“油溶性”或“油分散性”不一定表示添加剂以所有比率溶于、可分解于、混溶于或者能悬浮于润滑粘度的油中。但是,它们的确表示,例如,它们溶于或稳定地分散于油中至一定程度而足以在应用所述油的环境中发挥它们预期的效果。此外,如果需要的话,另外掺合其它添加剂还可允许掺合更高水平的颗粒状添加剂。

“ppm”表示每百万份中的份数,以基于所述润滑油组合物质量的质量表示。

“大致”表示例如某化合物的一个量,它小于从该化合物提供技术效果所需的量;优选地,所述量完全是零。

缩写“SAE”表示机动车工程师协会。

报导的所有百分数都是基于活性组分的质量%,即,除非另外说明,没有考虑载体油或稀释油。

应懂得,本发明的润滑油组合物包含明确规定的各种(即,独立的)组分,这些组分在混合以前或混合之后可能或者不可能保持相同的化学性质。所以,应懂得,所述组合物的各种组分(基本的与任选的和常规的)可能在配制、贮存或应用的条件下反应,因此,本发明还提供了从任何这样的反应可获得的或者作为这样的反应的结果获得的产物。

现在将更详细描述本发明的特征。

曲轴箱润滑油组合物

所述润滑油组合物中的磷、硫、硼或钼的量是按 ASTM D5185 测定的。

就本发明第一或第四方面来说,所述润滑油组合物中的磷含量(与硫或硼的含量无关)基于该油组合物的质量是:优选小于 550,更优选小于 500(例如,小于 400),尤其小于 300 或 200,有利地小于 100, ppm。更优选的是,它是零。

就本发明第二、第五、第七、第九或第十方面来说,所述润滑油组合物中的磷含量(与硫或硼的含量无关)基于该油组合物的质量是:优选小于 800 或 700,更优选小于 600 或 550(例如,小于 500 或 400),尤其小于 300 或 200,有利地小于 100, ppm。更优选的是,它是零。

就本发明第三或第六方面来说,所述润滑油组合物中的磷含量(与硫或硼的含量无关)基于该油组合物的质量是:优选小于 700,更优选小于 600 或 550(例如,小于 500 或 400),尤其小于 300 或 200,有利地小于 100, ppm。更优选的是,它是零。

就本发明各方面来说,所述润滑油组合物中的硫含量(与磷或硼的含量无关)基于该油组合物的质量是:优选至多 3000,更优选至多 2500,质量 ppm;尤其,硫含量至多是 2000,或至多 1500,质量 ppm;有利地,硫含量小于 1000,或小于 700, ppm。在一个实施方案中,硫含量小于 500 ppm,优选地,硫含量是零。

通常,所述油组合物中的磷来自含磷添加剂(例如,可能存在的 ZDDP)。硫可能来自润滑粘度的油,例如,第 I、II 或 III 类基本油料;

稀释油或载体油，它被用作添加剂组分和添加剂组合物的携带液；以及任何含硫添加剂，例如，ZDDPs 和磺酸盐去污剂。在本发明每一方面的一个实施方案中，规定量的磷相对于来自存在的 ZDDP 的磷的量。

就本发明第一或第四方面来说，硼含量(与硫或磷的含量无关)基于所述油组合物的质量是：优选大于 250(例如，大于 300)，ppm；更优选的是，硼含量大于 400, 500, 600, 700, 800 或 900ppm 的任一值；尤其，硼含量大于 1000, 1100, 1200, 1500 或 2000ppm 的任一值。有利的是，硼含量基于所述油组合物的质量不超过 10,000，优选不大于 7500，更优选不大于 5000(例如，不大于 3000)ppm。

就本发明第二或第五方面来说，硼含量(与硫或磷的含量无关)基于所述油组合物的质量是：优选大于 350(例如，大于 400)，ppm；更优选的是，硼含量大于 500, 600, 700, 800 或 900, ppm 的任一值；尤其，硼含量大于 1000, 1100, 1200, 1500 或 2000, ppm 的任一值。有利的是，硼含量基于所述油组合物的质量不超过 10,000，优选不大于 7500，更优选不大于 5000(例如，不大于 3000)，ppm。

就本发明第三、第六、第七、第九或第十方面来说，硼含量(与硫或磷的含量无关)基于所述油组合物的质量是：优选大于 175(例如，大于 200)，ppm；更优选的是，硼含量大于 300, 400, 500, 600, 700, 800 或 900, ppm 的任一值；尤其，硼含量大于 1000, 1100, 1200, 1500 或 2000, ppm 的任一值。有利的是，硼含量基于所述油组合物的质量不超过 10,000，优选不大于 7500，更优选不大于 5000(例如，不大于 3000)，ppm。

通常，所述油组合物中的硼来自含硼衍生物。

在本发明各方面的一个实施方案中，含铜化合物(例如，羧酸铜)大致不存在，或者二硫代氨基甲酸锌大致不存在。

在本发明各方面的一个实施方案中，含钼添加剂(例如，二硫代氨基甲酸钼)存在于所述油组合物中，那么，所述组合物中的钼含量(与硼、磷和硫的含量无关)基于该油组合物的质量是：至多 1000，优选至多 750，更优选至多 500(例如，至多 400)，尤其在 300 ~ 50 范围

内, 有利地在 75 ~ 275 范围内, 更有利地在 100 ~ 250, 质量 ppm 范围内。

已发现了, 曲轴箱润滑油组合物中适当量的含硼添加剂和含钼添加剂的组合为所述油组合物提供了改善的减小摩擦的特性和抗氧化特性。

在本发明各方面的一个优选实施方案中, 按 ASTM D874 的方法测得, 所述润滑油组合物具有小于 1.5 质量%, 特别是小于 1.3 质量%, 有利地在 0.01 ~ 1.0 (例如, 0.5 ~ 0.8) 质量% 范围内的硫酸化灰分。

优选地, 通过粘度记录器 (viscometric descriptor) SAE 15WX、SAE 10WX、SAE 5WX 或 SAE 0WX (其中, X 表示 20、30、40 和 50 的任一值) 鉴定所述润滑油组合物是一种多级通用润滑油; 不同粘度品级的特征可见于 SAE J300 分类法。在本发明各方面的一个实施方案中 (与其它实施方案无关), 所述润滑油组合物呈 SAE 10WX、SAE 5WX 或 SAE 0WX 的形式, 优选呈 SAE 5WX 或 SAE 0WX 的形式, 其中, X 表示 20、30、40 和 50 的任一值。优选地, X 是 20 或 30。

本发明各方面的润滑油组合物适合润滑内燃机, 例如, 客车发动机或重型柴油机。客车发动机的实例有轻型柴油机和汽油机。

优选的是, 根据本发明, 重型柴油机被用于陆地车辆中, 优选是大型公路车辆 (例如, 大卡车)。该公路车辆重量通常大于 12 吨。用于这类车辆的发动机倾向于具有至少 6.5 升, 优选至少 8 升, 更优选至少 10 升 (例如, 至少 15 升) 的总排量; 具有 12 ~ 20 升的总排量的发动机是优选的。通常, 认为具有大于 24 升的总排量的发动机不属于陆地车辆。本发明的发动机还具有每个气缸至少 1.0 或至少 1.5 升 (例如, 至少 1.75 升) 的排量, 优选每个气缸至少 2 升。一般说来, 公路车辆中的重型柴油机具有每个气缸至多 3.5 升, 例如, 至多 3.0 升的排量; 优选每个气缸至多 2.5 升。

如本文应用的术语 “总排量” 和 “每个气缸的排量” 是内燃机领域技术人员已知的 [参见 “柴油机参考书” (Diesel Engine Reference Book), B. Challen 和 R. Baranescu 编辑, 第二版, 1999,

SAE International 出版]。简单地说,术语“排量”表示由活塞运动确定的发动机中气缸的体积,所以,“总排量”是由气缸数决定的总体积;而术语“每个气缸的排量”则是总排量与发动机中气缸数量的比。

所以,一方面,本发明提供了重型柴油机在公路车辆中的组合,公路车辆的发动机具有至少 6.5 升的总排量和每个气缸至少 1.0 升的排量,以及第一、第二或第三方面的任一方面中规定的润滑油组合物。

美国石油学会(API)、Association des Constructeur Européen d'Automobile(ACEA)和日本标准协会(JASO)规定了对润滑油组合物所要求的性能水平。还有被称为 Global 的性能规范,它包含 ACEA、API 和 JASO 这些规范的试验和技术要求。

所以,本发明的重型润滑油组合物优选至少满足重型柴油机润滑剂的性能要求,例如,至少 API CG-4;优选至少 API CH-4;尤其至少 API CI-4。在另一个实施方案中,与满足 API 性能要求无关,本发明的润滑油组合物优选至少满足 ACEA E2-96;更优选至少满足 ACEA E3-96;尤其至少满足 ACEA E4-99;有利地至少满足 ACEA E5-99。在进一步的实施方案中,与满足 API 和 ACEA 的性能要求无关,本发明的润滑油组合物优选满足 JASO DH-1 或 Global DHD-1。

至于客车发动机(例如,汽油机或柴油机)润滑油组合物,所述润滑油组合物优选至少满足 API SH 的性能要求;更优选至少满足 API SJ;特别是至少满足 API SL。在另一个实施方案中,本发明的润滑油组合物与满足 API 性能要求无关,对汽油机来说,优选至少满足 ACEA A2-96(第二版),更优选至少满足 ACEA A3-98,尤其至少满足 ACEA A1-98;而对轻型柴油机来说,至少满足 ACEA B2-98,更优选至少满足 ACEA B1-98,例如,至少满足 ACEA B3-98,特别是至少满足 ACEA B4-98。

润滑粘度的油

润滑粘度的油或润滑油可以是选自第 I、II、III、IV 和 V 类基本油

料的润滑粘度的合成油或矿物油，以及包含它们的任意两种或多种的混合物。

基本油料可应用各种不同的方法制备，这些方法包括但不限于：蒸馏、溶剂精制、加氢处理、低聚合、酯化和重新精制。

API 1509 “发动机油许可和鉴定体系”(Engine Oil Licensing and Certification System)，第十四版，1996 年 12 月阐述了，将全部基本油料分成五大类：

第 I 类基本油料包含少于 90% 的饱和物和/或大于 0.03% 的硫，并且具有大于或等于 80 但小于 120 的粘度指数；

第 II 类基本油料包含大于或等于 90% 的饱和物和小于或等于 0.03% 的硫，并且具有大于或等于 80 但小于 120 的粘度指数；

第 III 类基本油料包含大于或等于 90% 的饱和物和小于或等于 0.03% 的硫，并且具有大于或等于 120 的粘度指数；

第 IV 类基本油料包含聚 α -烯烃(PAO)；以及

第 V 类基本油料包含不包括于第 I、II、III 或 IV 类中的所有其它基本油料。

第 IV 类基本油料，即，聚 α -烯烃(PAO)，包括 α -烯烃的氢化低聚物，低聚合的最重要方法是自由基法、Ziegler 催化、阳离子催化和 Friedel-Crafts 催化。

优选的是，所述润滑油选自第 I~V 类基本油料的任一种及其混合物。

特别优选的是，第 II、III、IV 或 V 类基本油料的任一种或者含它们的任意两种或多种的混合物，或者第 IV 类基本油料与 5 ~ 80 质量 % 第 I、II、III 或 V 类基本油料的混合物。

用于确定上述类别的试验方法是：关于饱和物的 ASTM D2007；关于粘度指数的 ASTM D2270；以及关于硫的 ASTM D2622、4294、4927 和 3120。

含硼添加剂

含硼添加剂可通过将一种硼化合物与一种油溶性或油分散性添加剂或化合物反应来制备。硼化合物包括：氧化硼，氧化硼水合物，三氧化二硼，三氟化硼，三溴化硼，三氯化硼，含硼的酸(boron acid)(例如，二羟基甲硼烷、硼酸、四硼酸和偏硼酸)，氢化硼，硼胺，以及含硼的酸的各种酯。

含硼添加剂的实例包括：含硼分散剂；含硼分散剂VI改进剂；碱金属的或混合碱金属的或碱土金属的硼酸盐；含硼高碱性金属去污剂；含硼环氧化物；硼酸酯；硫化硼酸酯；以及硼酸酰胺。

含硼分散剂可通过琥珀酰亚胺、琥珀酸酯、苺胺和它们的衍生物的硼酸化来制备，它们的每一种都具有分子量为700~3000的一个烷基或一个烯基。这些添加剂的制备方法是本领域技术人员已知的。含于这些分散剂中的硼优选的量是0.1~5质量%(特别是0.2~2质量%)。一种特别优选的含硼分散剂是硼的琥珀酰亚胺衍生物，例如，含硼聚异丁烯基琥珀酰亚胺。

碱金属和碱土金属硼酸盐通常是本领域已知的水合粒状金属硼酸盐。碱金属硼酸盐包括混合的碱金属和碱土金属硼酸盐。这些金属硼酸盐是可商购的。描述合适的碱金属和碱土金属硼酸盐及其生产方法的代表性专利包括：U.S. 3,997,454；3,819,521；3,853,772；3,907,601；3,997,454和4,089,790。

含硼添加剂包括含硼脂肪胺。含硼的胺可通过将一种或多种上述硼化合物与一种或多种脂肪胺(例如，具有4~18个碳原子的胺)反应来制备。它们可通过将胺与硼化合物在50~300℃、优选100~250℃范围内的温度下和以3:1~1:3的胺当量比硼化合物当量的比率进行反应来制备。

含硼脂肪环氧化物通常是一种或多种上述硼化合物与至少一种环氧化物的反应产物。所述环氧化物一般是具有8~30个、优选10~24个、更优选12~20个碳原子的脂族环氧化物。适用的脂族环氧化物实例包括庚基环氧化物和辛基环氧化物。还可应用环氧化物的混合物，例如，14~16个碳原子的和14~18个碳原子的商品环氧化物混合

物。含硼脂肪环氧化物通常是已知的，描述于美国专利 4,584,115 中。

硼酸酯可通过将一种或多种上述硼化合物与一种或多种合适亲油性的醇反应来制备。通常，所述醇包含 6 ~ 30 个或 8 ~ 24 个碳原子。制备这样的硼酸酯的方法是本领域已知的。

所述硼酸酯可以是含硼磷脂。EP-A-0 684 298 中描述了这样的化合物以及制备这样的化合物的方法。

硫化硼酸酯的实例也是本领域已知的：参见 EP-A-0 285 455 和 US-B-6,028,210。

含硼的高碱性金属去污剂是本领域已知的，其中，硼酸根部分地或全部替代了芯中的碳酸根。

在各方面的一个实施方案中，优选的含硼添加剂是含硼分散剂，例如，含硼聚异丁烯基琥珀酰亚胺，其中，聚异丁烯基主链的数均分子量($\bar{M}_n$)在 700 ~ 1250 范围内。

在各方面的一个实施方案中，在本发明的组合物中大致不存在硼酸酯。

去污添加剂组合物

在本发明的适当方面，例如，在第一、第二、第四、第五、第七和第九方面，可在润滑油组合物中提供包含一种或多种去污剂的去污添加剂组合物。

去污剂是一种减少活塞沉积物的形成的添加剂，例如，发动机中的高温清漆和大漆沉积物；它具有酸-中和性，并且能保持细分散的固体物呈悬浮状态。它通常基于金属“皂”，即，酸性有机化合物的金属盐(有时称为表面活性剂)。适用于本发明的有机酸通常具有一个或多个官能团，例如，OH 或 COOH 或 SO₃H，以及烃基取代基。有机酸的实例包括：磺酸，酚类及其硫化衍生物，以及羧酸。金属去污剂可能是中性或高碱性的，它们的名称是本领域已知的。

所述去污添加剂组合物可包含一种或多种中性去污剂或者一种或多种高碱性去污剂或其混合物。

所述金属优选选自第 1 族和第 2 族金属，例如，钠、钾、锂、钙和镁。

优选的是，本发明各方面的去污添加剂组合物包含芳族羧酸的金属盐，例如，基于水杨酸盐的去污剂（例如，水杨酸钙）。特别优选的是，所述去污添加剂组合物基于去污剂组合物中有机酸金属盐的摩尔数包含多于 50 mol % 芳族羧酸金属盐。更优选的是，芳族羧酸金属盐的比率基于去污添加剂组合物中有机酸金属盐的摩尔数是至少 60 或至少 70 mol %；更优选至少 80 或至少 90 mol %。

在一个最优选的实施方案中，所述去污添加剂组合物基于去污剂组合物中有机酸金属盐的摩尔数包含 100 mol % 芳族羧酸金属盐，即，所述去污添加剂组合物仅仅包含作为有机酸的芳族羧酸。

芳族羧酸的优选实例是水杨酸及其硫化衍生物，例如，羟基取代的水杨酸及其衍生物。特别优选的是水杨酸。

至于第一、第二、第四、第五、第七或第九方面的任一方面，在一个实施方案中，所述去污添加剂组合物包含相同金属（例如，钙或镁，优选是钙）的一种或多种去污剂；更优选地，该去污剂是不同类别的表面活性剂，例如，水杨酸钙和磺酸钙。在另一个实施方案中，所述去污添加剂组合物包含至少两种不同金属的至少两种去污剂，例如，中性的或高碱性的镁去污剂和至少一种其它金属去污剂，例如，中性的或高碱性的钙去污剂和/或中性的或高碱性的钠去污剂。

本发明各方面中优选的去污添加剂组合物包含钙去污剂和镁去污剂的混合物。

只包含水杨酸盐去污剂的去污添加剂组合物（不论是中性的还是高碱性的）是特别有利的。

也可应用的表面活性剂包括：脂族羧酸盐；磺酸盐；酚盐，未硫化的或硫化的；硫代膦酸盐；以及环烷酸盐。

在本发明各方面中还合适的是呈杂化配合物去污剂形式的去污剂，其中，通过一种以上类别的表面活性剂使基本原料稳定化。本领域技术人员应懂得，一类有机酸可能含相同类的有机酸的混合物。例

如，一种磺酸可能包含不同分子量的磺酸的混合物。这样的有机酸组合物被认为是一类。所以，复合去污剂有别于两种或多种单独的高碱性去污剂的混合物，这种混合物的一个实例是高碱性水杨酸钙去污剂与高碱性苯酚钙去污剂的混合物。

本领域描述了高碱性复合去污剂的实例。例如，国际专利申请发布 Nos. 9746643/4/5/6 和 7 描述了通过下列方法制备的杂化配合物：先用碱性金属化合物中和一种以上酸性有机化合物的混合物，再对该混合物高碱性处理。于是，通过多种表面活性剂类别使去污剂独立的碱性胶束稳定化。

EP-A-0 750 659 描述了通过下列方法制备的水杨酸钙苯酚盐配合物：先将苯酚钙羧化，再硫化，接着对水杨酸钙和苯酚钙的混合物高碱性处理。这样的配合物可称为“phenalates”。

在复合去污剂中，一种表面活性剂与另一种的比率不是关键的。

优选的复合去污剂是基于水杨酸盐的去污剂，例如，国际专利申请发布 Nos. 9746643/4/5/6 和 7 的任一个中公开的“phenalates”和基于水杨酸盐的去污剂。

所述去污剂(不论是否是复合的)，可能具有在 15 或 60 ~ 600、优选 100 ~ 450、更优选 160 ~ 400 范围内的总碱值(TBN)。

当所述去污添加剂组合物由金属水杨酸盐去污剂构成时，优选的是，该水杨酸盐是水杨酸钙或者水杨酸钙和水杨酸镁的混合物。更优选的是，至少一种或每一种金属水杨酸盐去污剂是高碱性的。当水杨酸钙和水杨酸镁都存在时，优选存在比水杨酸镁更多的水杨酸钙(基于各自金属的质量)。

当所述去污添加剂组合物包含两种或多种不同类表面活性剂的金属去污剂时，优选的是，该去污剂具有相同的金属(例如，钙)。

作为一个实例，来自润滑油组合物中金属去污剂的金属的总量基于所述油组合物的质量是至多 2700 ppm。测定总金属含量的适当方法是本领域熟知的，包括 X 射线荧光法和原子吸收光谱法。

测定有机酸(例如，芳族羧酸)金属盐的量的方法是本领域技术人

员已知的。例如，技术人员可以从关于用来制备去污剂的原料(例如，有机酸)量的信息和从关于用于最终油组合物中去污剂的量的信息来计算最终润滑油组合物中的量。

还可利用分析方法(例如，电势滴定和色谱法)来测定有机酸的金属盐的量(例如，就金属磺酸盐来说，可利用 ASTM D3712 来测定与磺酸盐相关的金属)。

本领域技术人员应懂得，用来测定有机酸的金属盐(也称为表面活性剂)的量(包括芳族羧酸金属盐的量)的方法至多不过是近似法，而且不同的方法并不总是给出完全相同的结果；然而，它们足够准确而允许实施本发明。

含钼的添加剂

所述油溶性或油分散性含钼的添加剂包含一种或多种油溶性或油分散性钼化合物。在一个优选的实施方案中，所述钼化合物是钼-硫化合物。

适用于本发明的钼-硫化合物可以是单核的或多核的。如果所述化合物是多核的，该化合物包含由非金属原子(例如，硫、氧和硒)构成的(优选全部由硫构成的)钼芯。

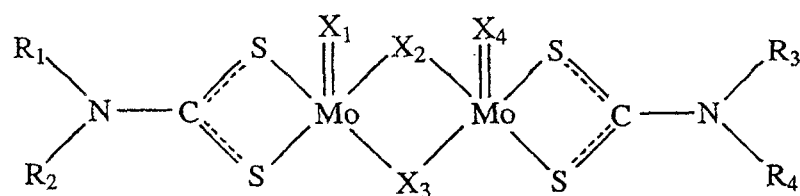
为了使所述钼-硫化合物成为油溶性或油分散性的，将一种或多种配体与化合物中的钼原子连接。配体的连接包括，通过静电作用连接(如反离子的情况)以及共价键和静电结合之间的中间结合形式。相同化合物中的配体可能是不同结合的。例如，一个配体可能是共价结合的，而另一个配体则可能是静电结合的。

优选地，所述配体或每一个配体是单阴离子的，而这样的配体实例有：二硫代磷酸根，二硫代氨基甲酸根，黄原酸根，羧酸根，硫代黄原酸根，磷酸根和烃基(优选是烷基)，它们的衍生物。优选地，当所述钼-硫化合物是多核化合物时，例如芯中的钼原子数对单阴离子配体(它们能使该化合物成为油溶性的或油分散性的)数的比率大于1:1，例如，至少3:2。

所述钼-硫化合物的油溶性或油分散性可能受所述化合物的所有配体中存在的碳原子总数的影响。所述化合物的配体的全部烃基中存在的碳原子总数通常将至少是 21, 例如 21 ~ 800, 例如, 至少 25、至少 30 或至少 35。例如, 每一个烷基中的碳原子数一般将在 1 ~ 100、优选 1 ~ 40、而更优选 3 ~ 20 的范围内。

钼-硫化合物的实例包括二核钼-硫化合物和三核钼-硫化合物。

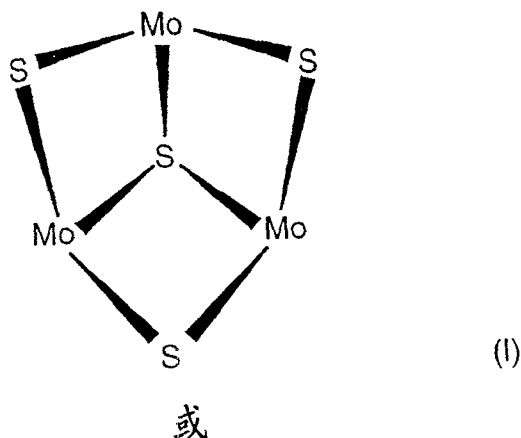
一个二核钼-硫化合物的实例由下式表示:

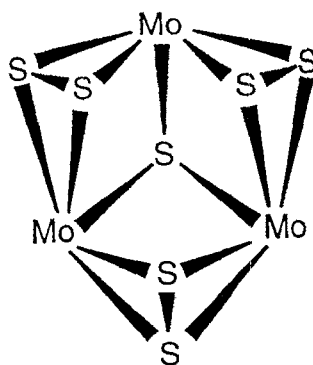


其中, $R_1 \sim R_4$ 独立地表示具有 1 ~ 24 个碳原子的直链的, 支链的或芳族的烃基; 而 $X_1 \sim X_4$ 独立地表示氧原子或硫原子。 $R_1 \sim R_4$ 四个烃基可以彼此相同或不同。

在一个优选的实施方案中, 所述钼-硫化合物是油溶性或油分散性三核钼-硫化合物。下列专利描述了三核钼-硫化合物的实例: WO 98/26030、WO 99/31113、WO 99/66013、EP-A-1 138 752、EP-A-1 138 686 和欧洲专利申请 no. 02078011, 将它们的每一件都并入本说明书作参考, 特别是关于本文公开的钼化合物或添加剂的特性。

优选地, 所述钼-硫化合物具有(I)或(II)中描绘的芯结构。





(II)

每一个芯具有+4 的净电荷。

优选地，所述三核钼-硫化合物由式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{E}_x\text{L}_n\text{A}_p\text{Q}_z$ 表示，其中：

k 是至少为 1 的整数；

E 表示选自氧和硒的非金属原子；

x 可能是 0 或整数，而优选地， $k + x$ 至少是 4，更优选在 4 ~ 10 的范围内，例如，4 ~ 7，最优选是 4 或 7；

L 表示一个配体，它赋予所述钼-硫化合物油溶性或油分散性，优选的是， L 是单阴离子的配体；

n 是 1 ~ 4 范围内的整数；

如果 L 是一个阴离子配体， A 就表示非 L 的阴离子；

p 可以是 0 或整数；

Q 表示一种中性供电子化合物；以及

z 在 0 ~ 5 范围内并且包括非化学计量值。

本领域技术人员将认识到，三核钼-硫化合物的形成将需要选择合适的配体 (L) 和其它阴离子 (A)，这取决于，例如，所述芯中存在的硫和 E 原子数，即，由硫原子、 E 原子(如果存在的话)、 L 和 A (如果存在的话)贡献的总的阴电荷必定是-12。

Q 的实例包括，水，醇，胺，醚和膦。我们认为，供电子化合物 Q 的存在仅仅填充所述三核钼-硫化合物上的任何空配位点。

A 的实例可以是任意价键, 例如, 一价的和二价的, 并且包括, 二硫化物, 氢氧化物, 醇盐, 酰胺和硫氰酸根或其衍生物; 优选地, A 表示二硫化物离子。

优选地, L 是单阴离子配体, 例如, 二硫代磷酸根, 二硫代氨基甲酸根, 黄原酸根, 羧酸根, 硫代黄原酸根, 磷酸根和烃基(优选是烷基), 它们的衍生物。当 n 是 2 或更大时, 所述配体可以相同或不同。

在一个实施方案(与其它实施方案无关)中, k 是 4 或 7, n 是 1 或 2, L 是单阴离子配体, p 是赋予基于 A 上的阴电荷的化合物电中性的整数, 而 x 和 z 各自是 0。

在进一步的实施方案(与其它实施方案无关)中, k 是 4 或 7, L 是单阴离子配体, n 是 4, 而 p、x 和 z 各自是 0。

在另一个实施方案中, 所述含钼添加剂包含三核钼芯, 其上连接一种能使该芯成为油溶性或油分散性的配体, 优选是单阴离子配体(例如, 二硫代氨基甲酸根)。为了避免疑虑, 所述含钼添加剂还可包含带负电荷的钼物种或带正电荷的钼物种或者既带负电荷又带正电荷的钼物种。

所述钼-硫芯, 例如, 前述(I)和(II)中描绘的结构, 可通过一个或多个多齿配体(即, 具有一个以上能结合到钼原子上的官能团的配体)相互连接而形成低聚物。应当认为, 包含这样的低聚物的钼-硫添加剂属于本发明的范围。

钼化合物的其它实例包括, 羧酸钼和钼氮络合物, 它们都可被硫化。

可能存在其它共添加剂以满足特定的要求。这样的共添加剂的实例包括: 粘度指数改进剂, 缓蚀剂, 除那些提及的以外的去污剂, 金属防锈剂, 倾点下降剂, 防沫剂, 除那些提及的以外的分散剂, 抗磨添加剂, 氧化抑制剂或抗氧化剂, 以及摩擦改性剂。

关于本发明的适当方面, 例如, 第四、第五和第六方面, 添加剂组合物的制备是一种将添加剂加到润滑油中而形成润滑油组合物的常规方法。最终润滑油组合物中添加剂的量通常取决于所述油组合物的

类别，例如，重型柴油机润滑油组合物优选含有基于该油组合物的质量为 7 ~ 20 质量%、更优选 8 ~ 16 质量% (例如，8 ~ 14 质量%) 的添加剂。客车发动机润滑油组合物 (例如，汽油机或柴油机润滑油组合物) 倾向于具有更低的添加剂含量，例如，基于该油组合物的质量为 2 ~ 10 质量% (例如，3 或 4 ~ 10 质量%)、优选 3 ~ 9 质量%、特别是 6 ~ 8 质量% 的添加剂。

通过如下实施例阐述了本发明，但本发明不限于如下实施例。

实施例

通过本领域已知方法制备了四种曲轴箱润滑油组合物，每一种符合 5W30 粘度级。其中的两种 (实施例 1 和 2) 是本发明的实施例，而另外两种 (实施例 A 和 B) 则是对比实施例。表 1 中示出了关于这些实施例的组合物细节。

表 1:

元素含量 (质量 ppm)	实施例 A	实施例 B	实施例 1	实施例 2
硼 ¹	1	0	1180	770
磷 ²	0	500	0	0
钙 ³	2260	2370	2220	2240
镁 ⁴	390	380	380	380
硫 ⁵	690	1505	620	630

表解: 1 = 来自含硼分散剂; 2 = 来自 ZDDP; 3 = 来自水杨酸钙去污剂; 4 = 来自水杨酸镁去污剂; 而 5 = 来自稀释油或载体油和基本油料; 而在实施例 B 中, 也来自 ZDDP。

表 1 中每一种组合物的硫酸化灰分含量是或者约为 1 质量%。在所有其它相关方面, 四种组合物是可比的。

在 Peugeot TU3M Scuffing 试验中按 CEC-L-38-A-94 和在 Sequence IVA 试验中按 RR:D02-1473 测试了每一种组合物的耐磨性。结果见下表 2。

表 2:

	对比实施例		实施例	
	实施例 A	实施例 B	实施例 1	实施例 2
Peugeot TU3				
Pad Merit(极限- 7.5 最小)	2.5	6.8	9	7.5
Cam Average(极限-10 最大)	65	4.1	5.8	4.9
Cam Maximum(极限-15 最大)	97.5	5.5	8.5	6.3
总结果	失败	失败	通过	通过
Sequence IVA				
Cam Average(极限-120 最大)	409.17	169.43	43.77	42.54
总结果	失败	失败	通过	通过

上文的表显示，通过以大致相似的硫含量包含硼和不存在磷获得了优异的磨耗结果，即，将实施例 1 和 2 的结果与实施例 A 的比较。它们还显示，包含硼比不含硼但包含更高含量的磷和硫的组合物导致更好的总磨耗结果，即，将实施例 1 和 2 的结果与实施例 B 的比较。

还通过本领域已知方法制备了包括含硼添加剂和任选包含含钼添加剂的多级通用曲轴箱润滑油组合物。实施例 C ~ G 是对比实施例，而实施例 3 ~ 6 则是本发明的实施例。表 3 中示出了关于所述油组合物的组合物细节。

测试了所述油组合物的抗氧化性和减小摩擦性质：结果见表 3。

从表 3 可见，实施例 C ~ E(它们的每一个都不含钼，但包含从约 300 到约 900 ppm 递增量的硼)没有显示任何抗氧化性的改善。关于实施例 F、G 和实施例 3(它们的每一个都含约 100 ppm 的钼并且含从约 300 到约 900 ppm 递增量的硼)观察到类似的观察结果。反之，在实施例 4 ~ 6(它们的每一个都含更高可比量的钼，此时，硼的量从约 300 递增至约 900 ppm)中观察到抗氧化性质的意外改善。

表 3 还示出了所述油组合物的减小摩擦性质。虽然硼的量从约 300 递增至约 900 ppm，但实施例 C ~ E 阐明了可比的性质。实施例 F 和 G 明显表现类似的倾向，但包含约 900 ppm 硼和约 100 ppm 钼的实施例 3 显示摩擦减小的改善。随着硼的量从约 300 递增至约 900 ppm，而钼

的量保持恒定在更高可比的量，实施例 4 ~ 6 阐明了更好的减小摩擦性质。具体地说，已注意到，在实施例 4 ~ 6 中，低摩擦系数膜的形成的诱导期随着硼的量增大而缩短了，于是导致更好的摩擦性质。

所述油组合物的抗氧化性和减小摩擦性质启示了，在含硼添加剂和含钼添加剂之间存在协同作用，它取决于所述油组合物中的元素硼和元素钼的量。

表 3:

元素含量 (质量 ppm)	实施例 C	实施例 D	实施例 E	实施例 F	实施例 G	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
硼 ¹	281	587	899	280	586	915	305	632	968
磷 ²	0	0	0	0	0	0	0	0	0
钙 ³	2190	2140	2140	2180	2160	2190	2310	2190	2220
镁 ⁴	410	380	462	383	384	411	404	386	389
钼 ⁶	0	0	0	109	105	104	284	275	274
氧化, CHP ^a	0.25	0.25	0.21	0.36	0.40	0.41	0.61	0.81	0.93
摩擦 ^b , 平均摩擦@140°C, μ	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.09	0.10	0.07	0.05

表解: 1、2、3 和 4 如前述表 1; 6 = 来自三核钼添加剂; a = 在 125 °C 下降解一小时的氢过氧化枯烯(CHP)的量, 以每克油降解的 CHP 的毫摩尔数表示, 它是油的氧化电位的标志; 而 b = 在 30 分钟期间操作的高频往复装置。

所述油组合物(实施例 C ~ G 和实施例 3 ~ 6)的每一种的硫酸化灰分含量小于 1%; 所述油组合物的每一种的硫含量(来自基本油料和稀释剂)小于 1150 质量 ppm; 而且在所有其它相关方面, 所述油组合物都是可比的。