



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517048 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 27

(21) 申请号 200780034376. 2

(22) 申请日 2007. 07. 13

(30) 优先权数据

11/457, 863 2006. 07. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/073428 2007. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/011339 EN 2008. 01. 24

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 S·阿勒-艾哈迈德 M·A·维尔克

J·凯利 J·K·普德尔斯基

P·E·亚当斯 E·巴尔达兹

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 黄革生

(51) Int. Cl.

C10M 137/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0787789 A2, 1997. 08. 06, 说明书第 2 页 6-13 行, 第 3 页第 30-44 行, 第 5 页第 44-54 行, 第 13 页第 40-49 行.

WO 03/104620 A2, 2003. 12. 18, 说明书第 1 页第 8 行 - 第 2 页第 17 行, 第 20 页第 25 行 - 第 24 页.

US 5919740 A, 1999. 07. 06, 说明书第 1 栏第 3-19 行, 实施例 1-3.

审查员 王晓明

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

润滑内燃机和改进所述内燃机的排放控制系统的效率的方法

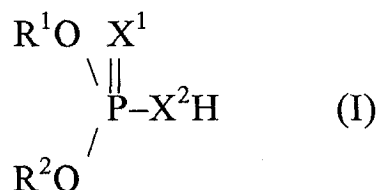
(57) 摘要

用一种组合物润滑带有含催化剂的废气后处理装置的内燃机, 该组合物包含: 基础油; 和具有烷基 R^1 和 R^2 的含磷化合物的混合物的锌盐, 其中该含磷化合物的混合物的 R^1+R^2 中的平均碳原子总数为至少 9.5, 其中 4 至 30 重量% 的这类基团含有 2 至 4 个碳原子, 且其中在该含磷化合物的混合物中的少于 8 摩尔% 的含磷分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子。

1. 润滑配有含催化剂的废气后处理装置的内燃机的方法,该方法包括向所述内燃机供应润滑油组合物,该组合物包含:

(a) 基础油;和

(b) 下式所示的含磷化合物的混合物的锌盐



其中在式 (I) 中, X^1 和 X^2 独立地为 S 或 O, 和 R^1 和 R^2 独立地为烃基, 该含磷化合物的混合物的 R^1+R^2 中的平均碳原子总数为至少 9.5;

其中 R^1 和 R^2 的特征在于 (i) 4 至 30 重量%的这类基团含有 2 至 4 个碳原子, 和 (ii) 70 至 96 重量%的这类基团含有 5 至 12 个碳原子; 和

其中, 在该含磷化合物的混合物中, 在少于 8 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子, 且在所述混合物中, 在多于 11 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 具有 2 至 4 个碳原子且 R^2 具有 5 至 12 个碳原子;

和其中, 在式 (I) 中, R^1 和 R^2 中的位于 O 原子 β 位的碳原子上的平均氢原子总数为至少 7.25;

润滑油组合物的特征在于磷浓度为最多 0.12 重量%。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 R^1 和 R^2 的特征在于 (i) 5 至 30 重量%的这类基团含有 3 个碳原子和 (ii) 70 至 95 重量%的这类基团含有 6 至 10 个碳原子。

3. 权利要求 1 的方法, 其中, 在所述含磷化合物的混合物中, 在少于 5 摩尔%的分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子。

4. 权利要求 1 的方法, 其中, 在所述含磷化合物的混合物中, 在少于 2 摩尔%的分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子。

5. 权利要求 1 的方法, 其中 R^1 和 R^2 中的平均碳原子总数为 10.8 至 15.5。

6. 权利要求 1 的方法, 其中 R^1 和 R^2 中的平均碳原子总数为 11.0 至 15。

7. 权利要求 1 的方法, 其中至少 95%的 R^1 和 R^2 基团源自仲醇。

8. 权利要求 1 的方法, 其中 R^1 和 R^2 基团源自包含异丙醇和包含 4-甲基-2-戊醇和 2, 6-二甲基庚-4-醇的至少之一的混合物。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述润滑油组合物的特征在于磷浓度为最多 0.08 重量%。

10. 权利要求 1 的方法, 其中含磷化合物的混合物的锌盐在所述润滑组合物中的量为 0.2 至 1.2 重量%。

11. 权利要求 1 的方法, 其中通过使 P_2X_5 与具有如 (i) 和 (ii) 中所述的碳数的醇混合物以获得 R^1 和 R^2 基团的所述混合物所需的比例反应来制备所述含磷化合物的混合物, 其中各 X 独立地为 S 或 O。

12. 权利要求 1 的方法, 其中所述润滑组合物还包含含碱金属或碱土金属的清净剂。

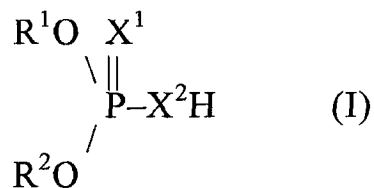
13. 权利要求 1 的方法, 其中所述润滑组合物还包含含酰化氮的分散剂。

14. 权利要求 1 的方法, 还包括运行所述内燃机, 产生贫磷废气, 和使废气后处理装置中的催化剂与该贫磷废气接触。

15. 一种润滑油组合物,其包含:

(a) 基础油;和

(b) 下式所示的含磷化合物的混合物的锌盐



其中在式 (I) 中, X^1 和 X^2 独立地为 S 或 O, 和 R^1 和 R^2 独立地为烃基, 所述含磷化合物的混合物的 R^1+R^2 中的平均碳原子总数为至少 9.5;

其中 R^1 和 R^2 的特征在于 (i) 4 至 30 重量%的这类基团含有 2 至 4 个碳原子, 和 (ii) 70 至 96 重量%的这类基团含有 5 至 12 个碳原子; 和

其中, 在所述含磷化合物的混合物中, 在少于 8 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子, 且在所述混合物中, 在多于 11 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 具有 2 至 4 个碳原子且 R^2 具有 5 至 12 个碳原子;

和其中, 在式 (I) 中, R^1 和 R^2 中的位于 O 原子 β 位的碳原子上的平均氢原子总数为至少 7.25;

润滑油组合物的特征在于磷浓度为最多 0.12 重量%。

润滑内燃机和改进所述内燃机的排放控制系统的效率的方法

技术领域

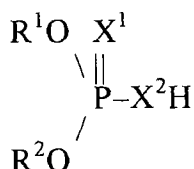
[0001] 本发明涉及润滑内燃机和改进发动机的排放控制系统的效率的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 几十年来,已经使用二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 形式的磷作为发动机油中的极压 (EP) 和抗磨添加剂。但是,使用磷时的问题在于,其可能污染排放控制系统催化剂,并由此降低其效率。针对该问题,对于一些 SAE 客车发动机油等级,磷浓度已经降低。随着引入 ILSAC GF-1,磷含量限于不多于 1200 份 / 百万份 (ppm),且随着引入 GF-3,限于 1000ppm。但是,即使在这些磷含量下,催化剂污染仍是问题。

[0004] 已经作出各种尝试以通过降低由发动机润滑剂中的磷产生的份额来降低废气的磷含量。在一种方法中,已公开申请 US 2005/0166868 描述了通过选择包括一种或更多种下式所示的含磷化合物的金属盐的润滑油组合物来润滑内燃机的方法,

[0005]

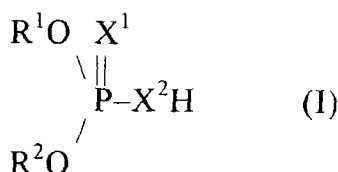


[0006] 其中该一种或更多种含磷化合物的烷基 R^1 和 R^2 中的平均碳原子总数为至少 10.4。尽管这类方法已经提供了一种成功的手段,但问题仍在于提供足够的发动机润滑并同时进一步降低磷对废气的影晌和相应的催化剂污染风险。本发明提供了对该问题的解决方案。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及一种组合物,以及用该组合物润滑配有含催化剂的废气后处理装置的内燃机的方法,该方法包括向所述内燃机供应润滑油组合物,该组合物包含:(a) 基础油;和 (b) 下式所示的含磷化合物的混合物的锌盐:

[0009]



[0010] 其中在式 (I) 中, X^1 和 X^2 独立地为 S 或 O, R^1 和 R^2 独立地为烷基,该含磷化合物的混合物的 R^1+R^2 中的平均碳原子总数为至少 9.5;其中 R^1 和 R^2 的特征在于 (i) 4 至 70 重量%的这类基团含有 2 至 4 个碳原子,和 (ii) 30 至 96 重量%的这类基团含有 5 至 12 个碳原子;且其中,在该含磷化合物的混合物中,在少于 8 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子,且在所述混合物中的多于 11 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 具有 2 至 4 个碳原子且 R^2 具有 5 至 12 个碳原子;且其中,在式 (I) 中, R^1 和 R^2 中在 O 原子 β 位的碳原子上的平均氢原子总数为至少 7.25;该润滑油组合物的特征在于磷浓度为最多 0.12 重量%。

[0011] 发明详述

[0012] 术语“烃基”，在表示连接到分子其余部分上的基团时，在本发明内是指具有纯烃或主要烃性质的基团。这些基团包括下列：

[0013] (A) 纯烃基团；即，脂族、脂环族、芳族、脂族-和脂环族-取代的芳族、芳族-取代的脂族和脂环族基团等，以及环状基团，其中该环通过该分子的另一部分完成（即，任何两个所述取代基可以一起形成脂环族基团）。实例包括甲基、辛基、环己基、苯基等。

[0014] (B) 取代烃基；即含有不会改变该基团的主要烃性质的非烃取代基的基团。实例包括羟基、硝基、氰基、烷氧基、酰基等。

[0015] (C) 杂基团；即在性质上主要是烃的同时在本来由碳原子构成的链或环中含有非碳原子的基团。实例包括氮、氧和硫。

[0016] 一般而言，对于烃基中每 10 个碳原子，存在不多于约 3 个取代基或杂原子，并在一个实施方案中不多于 1 个。在某些实施方案中，烃基是非芳族烃基或饱和烃基。

[0017] 术语“油性”是指在 25°C 下在矿物油中可溶至至少约 0.5 克 / 升程度的材料。

[0018] 术语“TBN”是指总碱值。这是中和所有或部分材料碱性所需的酸（高氯酸或盐酸）的量，以每克样品的 KOH 毫克数表示。

[0019] 术语“贫磷废气”是指在用本文所述的含有含磷化合物的锌盐的润滑油组合物润滑的内燃机中产生的废气，在与除了含磷化合物不是本文所述的外使用含有相同磷含量的相同润滑油组合物在相同条件下产生的废气相比，该废气具有相对较低的磷浓度。

[0020] 本发明的方法

[0021] 本发明的方法可以润滑内燃机，同时改进与发动机一起使用的排放控制系统的效率。所述润滑油组合物被表征为是在发动机运行过程中产生贫磷废气的润滑油组合物。该贫磷废气通常进给到排放控制系统中。在该排放控制系统中，贫磷废气接触废气后处理装置中所用的催化剂。该贫磷废气中的磷通常污染该催化剂并由此降低其效率。但是，由于该贫磷废气中的磷含量已降低，可以降低催化剂的受污染量。这种污染降低导致排放控制系统的效率改进。

[0022] 发动机运行过程中废气中的磷的量与留在曲轴箱中的润滑油组合物中的磷的量相关。留在曲轴箱中的磷的量可以由下式计算：

[0023]

$$\%P_{\text{保留}} = \frac{(\%wt P_{\text{drain}})(\%wt M_{\text{new}})}{(\%wt P_{\text{new}})(\%wt M_{\text{drain}})} \times 100$$

[0024] 其中： $\%wt P_{\text{drain}}$ 是在换油期限最后在曲轴箱中的润滑油组合物中的磷的重量百分比； $\%wt M_{\text{new}}$ 是在换油期限开始时在曲轴箱中的润滑油组合物中的清净剂金属的重量百分比； $\%wt P_{\text{new}}$ 是在换油期限开始时在曲轴箱中的润滑油组合物中的磷的重量百分比；且 $\%wt M_{\text{drain}}$ 是在换油期限最后在曲轴箱中的润滑油组合物中的清净剂金属的重量百分比。在本发明的一个实施方案中，在 12000 公里（7500 英里）换油周期后留在发动机的曲轴箱油中的磷的量为至少约 80 重量%，在一个实施方案中至少约 84 重量%，在一个实施方案中至少约 88 重量%，在一个实施方案中至少约 92 重量%，在一个实施方案中至少约 95 重量%，和在一个实施方案中至少约 98 重量%。在本发明的一个实施方案中，经 12000 公里（7500 英里）换油周期随废气从曲轴箱油中流失的磷的量为约 20 重量%或更少，在一个

实施方案中约 16 重量%或更少,在一个实施方案中约 12 重量%或更少,在一个实施方案中约 8 重量%或更少,在一个实施方案中约 5 重量%或更少,和在一个实施方案中约 2 重量%或更少。

[0025] 内燃机

[0026] 可根据本发明运行的内燃机可以是配有使用含催化剂的废气后处理装置的排放控制系统的任何内燃机。这些包括使用封闭曲轴箱系统和曲轴箱强制通风的发动机。该内燃机可以是火花点火或压缩点火的发动机。这些发动机包括汽车和卡车发动机、二冲程发动机、航空活塞式发动机、船用和铁路柴油机等。其中包括公路用和非公路用发动机。压缩点火发动机包括移动和固定发电设备用的那些。压缩点火发动机包括城市公共汽车以及所有类型的卡车中使用的那些。压缩点火发动机可以是每周期二冲程或每周期四冲程类型的。压缩点火发动机包括重型柴油机。

[0027] 废气后处理装置可以被称作催化转化器并且可以具有任何传统设计。废气后处理装置可以包括被含沸石、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 La_2O_3 或其中两种或更多种的混合物的 washcoat (表面涂料) 涂布的陶瓷或金属的流过通道,该 washcoat 负载选自 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Ce、Ga 或其中两种或更多种的混合物的催化剂。

[0028] 润滑油组合物

[0029] 根据本发明的方法使用的润滑油组合物包含通常以主要量存在的一种或更多种基础油。基础油可以以润滑油组合物的高于约 60 重量%,在一个实施方案中高于约 70 重量%,在一个实施方案中高于约 80 重量%,和在一个实施方案中高于约 85 重量%的量存在。润滑油组合物含有:含碱金属或碱土金属的清净剂;通常充当抗磨剂的至少一种式 (I) 所示的含磷化合物的金属盐、EP 添加剂、缓蚀剂和 / 或抗氧化剂;和通常充当分散剂的含酰化氮的化合物。润滑油组合物可以含有本领域中已知的其它添加剂。

[0030] 润滑油组合物可以具有在 100°C 下最多约 16.3 平方毫米 / 秒 (cSt) 的粘度,在一个实施方案中在 100°C 下约 5 至约 16.3 平方毫米 / 秒 (cSt) 的粘度,和在一个实施方案中在 100°C 下约 6 至约 13 平方毫米 / 秒 (cSt) 的粘度。

[0031] 润滑油组合物可以具有 0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40 或 10W-50 的 SAE 粘度级。该粘度级可以为 SAE 15W-40、SAE 20、SAE 30、SAE 40 或 SAE 20W-50。

[0032] 润滑油组合物的特征可以在于,硫含量为最多约 1 重量%,在一个实施方案中最多约 0.5 重量%,例如 0.05 至 0.5%。

[0033] 润滑油组合物的特征可以在于,磷含量为最多约 0.12%或最多约 0.10%或最多约 0.08%或最多约 0.05 重量%,在一个实施方案中约 0.03 至约 0.12 重量%,在一个实施方案中约 0.03 至约 0.10 重量%,在一个实施方案中约 0.03 至约 0.08 重量%,和在一个实施方案中约 0.03 至约 0.05 重量%。

[0034] 通过 ASTM D-874-96 中的程序测得的润滑油组合物的灰分含量可以为约 0.3 至约 1.4 重量%,在一个实施方案中约 0.3 至约 1.2 重量%,和在一个实施方案中约 0.3 至约 1.0 重量%。

[0035] 润滑油组合物的特征可以在于,氯含量为最多约 100ppm,在一个实施方案中最多约 50ppm,在一个实施方案中最多约 10ppm,例如 0.1 或 1 至 10ppm。

[0036] 基础油

[0037] 润滑油组合物中所用的基础油可以选自如美国石油协会 (API) 基础油互换性指南 (American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines) 中所规定的第 I-V 类中的任何基础油。这五类基础油如下:

[0038] 基础油类别 硫 (%) 饱和物 (%) 粘度指数

[0039] I 类 > 0.03 和 / 或 < 90 80 至 120

[0040] II 类 ≤ 0.03 和 ≥ 90 80 至 120

[0041] III 类 ≤ 0.03 和 ≥ 90 ≥ 120

[0042] IV 类 都是聚 α 烯烃 (PAOs)

[0043] V 类 第 I、II、III 或 IV 类中不包含的所有其它

[0044] 第 I、II 和 III 类是矿物油基础油料。

[0045] 基础油可以是天然油、合成油或其混合物。天然油包括动物油和植物油 (例如蓖麻油、猪油), 以及矿物润滑油, 如液体石油和溶剂处理过的或酸处理过的链烷型、环烷型或混合链烷-环烷型矿物润滑油。源自煤或页岩的油也可用。

[0046] 合成油包括烃油, 如聚合和互聚的烯烃、烷基苯、聚苯、烷基化二苯醚、烷基化二苯硫和它们的衍生物、类似物和同系物。合成油包括环氧烷聚合物和互聚物及其末端羟基已通过酯化、醚化等改性的衍生物; 二羧酸 (例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸等) 与各种醇 (例如丁醇、己醇、十二烷基醇、2-乙基己基醇、乙二醇等) 的酯; 和由 C₅ 至 C₁₂ 单羧酸和多元醇或多元醇醚制成的酯。

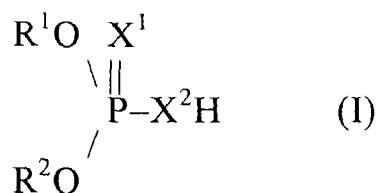
[0047] 在一个实施方案中, 该基础油可以是聚 α 烯烃 (PAO) 或源自费托合成烃的油。在另一些实施方案中, 可以使用第 II 类或第 III 类油或其混合物, 以及第 III 类, 或第 III 类和第 IV 类油的混合物。

[0048] 可以使用上文公开的类型天然或合成的未精制、精制或再精制油 (以及其中任何两种或更多种的混合物) 作为基础油。

[0049] 含磷的锌盐的混合物

[0050] 可用于制造含磷的锌盐的含磷化合物可以是下式所示的化合物的混合物

[0051]



[0052] 在该式 (I) 中, X¹ 和 X² 独立地为 S 或 O, 在某些实施方案中, X¹ 和 X² 都是硫。这类材料已知为二烷基二硫代磷酸锌 “ZDP” 或二烷基二硫代磷酸锌, 这取决于 R 基团的性质。

[0053] R¹ 和 R² 独立地为烃基, 并且可以是烷基, 且具体烃基的选择在提供适合在发动机润滑剂中使用降低废气后处理装置的磷污染的化合物方面是重要的。特别地, 所述含磷化合物的混合物的 R¹+R² 中的平均碳原子总数应为至少 9.5, 例如 9.5 至 17, 或 9.5 至 16.5, 或者 10.4 至 16, 或 10.8 至 15.5, 或 11.0 至 15.0。

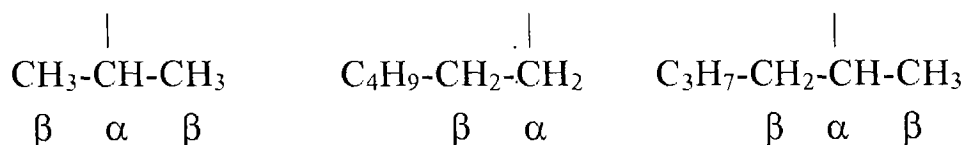
[0054] 此外, R¹ 和 R² 的特征在于 (i) 4 至 30、或 4.5 至 30、或 5 至 30 重量% 的这类基团含有 2 至 4 个碳原子和 (ii) 70 至 95 或至 95.5 或至 96 重量% 的这类基团含有 5 至 12 个碳

原子。在另一些实施方案中, (i) 10 至 25 重量% 的这类基团含有 2 至 4 个碳原子和 (ii) 75 至 90% 含有 5 至 12 个碳原子。或者, (i) 5 至 30 (或 10 至 25) 重量% 的这类基团含有 2 至 4 或 3 个碳原子, 和 (ii) 70 至 95 (或 75 至 90) 重量% 的这类基团含有 6 至 10 个碳原子。(这些重量% 的计算基于 R^1 和 R^2 基团本身而非基于作为它们来源的醇的重量, 如本领域技术人员清楚的那样, 这会产生略微不同的数值。)

[0055] 含有 2、3 或 4 个碳原子的 R 基团可源自醇, 如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇或叔丁醇的反应。含有 5 至 12 个碳原子的 R 基团可源自含有 5 至 12 个碳原子的大量醇中任意醇的反应, 当然, 前提是符合本文所述的对 R 基团的其它要求。具有 5 至 12 个碳原子的醇的实例包括戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇, 包括直链、带支链和环状异构体, 如 2-己醇、4-甲基-2-戊醇、环己醇、2-乙基己醇和 2,6-二甲基庚-4-醇 (“二异丁基甲醇”)。在一个实施方案中, R^1 和 R^2 基团源自包含异丙醇以及包含 4-甲基-2-戊醇和 2,6-二甲基庚-4-醇至少之一的混合物。

[0056] 另外, 选择基团 R^1 和 R^2 以便在式 (I) 中的基团 R^1 和 R^2 中, 位于 O 原子 β 位的碳原子上的平均氢原子总数为至少 7.25, 或 9 至 12。要理解的是, R 基团中的 β 位是指和与氧原子相连的碳原子紧邻的碳原子。由此, 例如, 异丙基在 β 位的碳原子上具有 6 个氢原子, 正己基在 β 位的单碳原子上具有 2 个氢原子, 仲己基可以根据所考虑的具体异构体在 β 位的碳原子上具有多达 5 个氢原子。

[0057]



[0058] 如所示, 如果给定分子中的 R^1 和 R^2 都是异丙基, 对于该分子, 这类 β 氢总数为 12。如果 R^1 是异丙基且 R^2 是正己基, 对于该分子, 有 8 个这类 β 氢。该平均值是针对该混合物中的所有式 (I) 分子而言。

[0059] 对于这种要求, 在某些实施方案中, 作为仲基团的 R 基团的百分比可以为至少 90 摩尔% 或至少 95% 或至少 97%。

[0060] 尽管不受制于任何理论, 但相信, 在式 (I) 的化合物 (或化合物混合物) 中的基团 R^1 和 R^2 中的 β 碳位置上具有平均至少 7.25 个氢是合意的, 从而促进通过 β -消除的分子反应路径。这又被认为产生一种或更多种含 P 的物类, 它们可能与发动机中的金属表面相互作用并由此降低磨损。

[0061] 仅考虑迄今列举的要求, 可以通过适当选择用于制备各 ZDP 的醇, 然后将各 ZDP 以适当比率掺合, 简单地获得具有所要求的性质的 R 基团。ZDP 的传统合成是公知的。其通常包括五硫化二磷 (P_2S_5) 和醇或酚反应形成符合上式 (I) 的 0,0-二烷基二硫代磷酸。该反应传统上包括在 20°C 至 200°C 的温度下将 4 摩尔醇或酚与 1 摩尔五硫化二磷混合。在此反应中释放出硫化氢。然后使该酸与碱性锌化合物, 如氧化锌反应以形成盐。源自醇的 R 基团可以不含炔属不饱和, 且通常也不含烯属不饱和。

[0062] 但是, 本发明中所用的材料具有通过传统合成途径不容易实现的额外要求。特别地, 对于本发明的材料, 在所述含磷化合物的混合物中, 在少于 8 摩尔% (或少于 6 或少于 4%, 例如 0.5 至 3% 或 1 至 5%) 的式 (I) 分子中, R^1 和 R^2 各自含有 2 至 4 个碳原子, 并且

在所述混合物中,在多于 11(或 15 或 18) 摩尔%的式 (I) 分子中, R^1 具有 2 至 4 个碳原子且 R^2 具有 5 至 12 个碳原子。也就是说,在仅小百分比的分子中,两种 R 基团都是具有 2 至 4 个碳原子的短链基团。此外,在相对较大百分比的分子中,至少一个 R 基团是较长链基团,但其中之一是短链(例如 C3)基团。

[0063] 常规实践是通过制备然后混合适当量的含所选烷基的 ZDP 来制备混合 ZDP,也就是说,具有某些混合链长的烷基的 ZDP。例如,具有 50 摩尔% C3 基团和 50 摩尔% C6 基团的混合 ZDP 可通过混合 0.5 摩尔由异丙醇制成的 ZDP 和 0.5 摩尔由己醇制成的 ZDP 容易地制备。对本发明而言更具体地,含有约 14 摩尔% C3 基团和约 86 摩尔% C6 基团的 ZDP 混合物通常通过混合两种市售的式 (I) 材料:77 摩尔% (P) (含 100% C6 烷基的材料) 和 23 摩尔% (Q) (由 60 摩尔% C3 基团和 40 摩尔% C6 基团制成的材料) 来制得。混合这两种式 (I) 的材料 (P) 和 (Q) 任一种,并使该混合物与 ZnO 反应形成 ZDP,或混合单独由材料 (P) 和 (Q) 制成的两种 ZDP。但是,在任何这类混合物中, R 基团的分布反映式 (I) 的成分分子中 R 基团的分布。因此,在 (Q) 内,在统计基础上,约 36 摩尔%的分子含有两个 C3 基团。相应地,在由 (P)+(Q) 得到的两种 ZDP 的混合物中,约 8.3 摩尔%的式 (I) 所示的分子含有两个 C3 基团。

[0064] 但是,在本发明中,为提供降低的磷挥发性,要求少于 8 摩尔%的式 (I) 分子含有两个这类短链 R 基团,在另一些实施方案中,少于 6 或少于 4%。现在已经发现,这种性质对于降低的磷挥发性是重要的,并可以通过经混合醇途径制备 ZDP 来实现。特别地,如下制备 ZDP:首先以获得 R^1 和 R^2 基团的所需或所指出的混合物所需的比例混合碳数如本文限定的醇的所需混合物,并使该醇混合物与磷源如 P_2S_5 反应,形成式 (I) 分子的混合物,随后将其用 Zn 盐化。通过将这种方法用于前段中给出的实例,不是获得 8.3 摩尔%含两个 C3 基团的分子,而是获得其中仅 2 摩尔%的式 (I) 分子具有两个 C3 基团的混合物。类似地,在该混合物内,约 74 摩尔%的式 (I) 分子含有两个 C6 基团且约 24 摩尔%含有一个 C3 和一个 C6 基团。由此降低 C3-C3 和 C6-C6 材料的量且增加 C3-C6 材料的量。

[0065] 因此,本发明的方法可以很好地用具有与常规材料中相同的整体或总体组成的混合醇制备 ZDP。但是,制成的该特定材料具有更有效和有利的较低和较高分子量烷基在单独分子内的分布,从而提供比之前已知的更优异的耐磨性能与磷挥发性的平衡。也可以如下表征这种分布:在某些实施方案中,具有两个含 2 至 4 个碳原子的 R 基团的式 I 的结构摩尔百分数小于 8,或小于 6 或 4,或甚至小于 3,且具有混合 R 基团(即含 2 至 4(例如 3)个碳原子的 R 基团和含 5 至 12(例如 6)个碳原子的 R 基团)的摩尔百分数大于 11 或大于 15 或大于 18 或甚至大于 20。

[0066] 同样已知的是,可以在氧化锌反应过程中,例如由 3 摩尔中性二硫代磷酸锌和 1 摩尔氧化锌的反应形成 ZDP 的碱性变体。因此,可以根据存在的氧化锌的当量过量值(如果有的话)形成各种量的碱性锌盐。在某些实施方案中,在 ZDP 中可存在 5 至 40%,或 10 至 30%,或 15 至 25%的这类碱性锌盐。也可以采用各种量的羧酸制备 ZDP 以助于形成锌盐,并且一定量的羧酸可能掺入 ZDP 混合物中。例如,可以使用 C2 至 C18 或 C12 羧酸中的任意羧酸,如乙酸、己酸或辛酸,如 2-乙基己酸。如果存在羧酸,其量通常可为每当量氧化锌 0.01(或更少)至 0.5 当量,或每当量锌 0.02 至 0.3,或 0.1 至 0.25 当量。这段中所述的变体,单独或一起,包括在本发明的权利要求书的范围内。

[0067] 该含磷的锌盐可以在润滑油组合物中以足以为润滑油组合物提供最多约 0.12 重量%，在一个实施方案中 0.02 或 0.03 至 0.12 重量%，在一个实施方案中 0.03% 至 0.10 重量%，在一个实施方案中 0.03 至 0.08 重量%，和在一个实施方案中 0.03 至 0.05 重量%的磷浓度的浓度使用。该含磷的锌盐的量可以通常为 0.2 至 1.2 重量%或 0.5 至 1.0 重量%，或本领域技术人员显而易见的其它量。

[0068] 另外的润滑油添加剂

[0069] 润滑油组合物也可以含有本领域中已知的其它润滑剂添加剂。这些包括，例如，缓蚀剂、抗氧化剂、粘度改进剂、分散剂粘度指数改进剂、倾点下降剂、摩擦改进剂、上述那些以外的抗磨剂、上述那些以外的 EP 剂、上述那些以外的分散剂、上述那些以外的清净剂、流动性改进剂、铜钝化剂、防沫剂等。各前述添加剂在使用时以功能上有效的量使用以赋予润滑剂所需性质。通常，这些添加剂各自在使用时的浓度为润滑油组合物总重量的约 0.001% 至约 20 重量%，在一个实施方案中约 0.01% 至约 10 重量%。

[0070] 浓缩物和稀释剂

[0071] 前述润滑油添加剂可以直接添加到基础油中以形成润滑油组合物。但是，在一个实施方案中，一种或更多种添加剂可以用基本惰性的、通常液体的有机稀释剂，如矿物油、合成油、石油脑、烷基化（例如 C_{10} - C_{13} 烷基）苯、甲苯或二甲苯稀释以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物通常含有 1% 至 99 重量%，在一个实施方案中 10% 至 90 重量%的这类稀释剂。所述浓缩物可以添加到基础油中以形成润滑油组合物。

[0072] 实施例

[0073] 通过在 80°C 下使如下所述的醇的混合物与五硫化二磷反应和混合，制备具有混合 R 基团的 ZDP 的几种组合物。然后使所得混合酸与所示量的氧化锌反应以形成混合锌盐。

[0074] 制剂 1. 使 12 摩尔%异丙醇和 88 摩尔% 4- 甲基 -2- 戊醇的混合物与五硫化二磷在 80°C 的最高温度下以约 4.5 : 1 摩尔比反应。使所得二硫代磷酸混合物与悬浮在矿物油中的 12% 摩尔过量的氧化锌在 90°C 下反应 4 小时。在反应完成后，在 2.7kPa (20mm Hg) 的减压下，在 90°C 下蒸馏反应水和过量醇。含有约 9 重量%稀释油的产物具有 5.56 的总碱值 (TBN, ASTM D-2896) 并包括约 14% 碱性二硫代磷酸锌 (^{31}P NMR 分析)。该产物含有 8.70% P 和 9.45% Zn。(碱性锌盐是在氧化锌反应过程中由 3 摩尔中性二硫代磷酸锌与 1 摩尔氧化锌形成的已知材料。该碱性锌盐被认为是四面体络合物形式(用强无机酸滴定)，并且其被认为对产物混合物的 TBN 含量有贡献。)

[0075] 制剂 2. 基本重复制剂 1，只是所用氧化锌的量使得产物的 TBN 为 5.5 且碱性盐的%为约 14 摩尔% (^{31}P NMR 分析)。该产物含有 8.7% P 和 9.45% Zn。

[0076] 制剂 2a. 基本重复制剂 1，只是使用另外的氧化锌以使产物的 TBN 为 8.03 且碱性盐的%为约 18 摩尔% (^{31}P NMR 分析)。该产物含有 8.56% P 和 9.45% Zn。

[0077] 制剂 3. 基本重复制剂 1，只是使用乙酸促进剂且所用氧化锌的量提供 TBN 为 16.8 的产物，且碱性盐%为约 29 摩尔%。乙酸促进剂的量为加入的氧化锌的 4 重量%。该产物含有 8.25% P 和 9.64% Zn。

[0078] 制剂 4. 使 659 克 (1.97 当量) 制剂 1 的二硫代磷酸混合物和 80 克 (0.555 当量) 的 2- 乙基己酸促进剂与 111.5 克 (2.75 当量) 氧化锌反应以提供 TBN 为 51.5 并具有约 21 摩尔%碱性 ZDP 盐的产物。该产物含有 7.47% P 和 10.76% Zn。

[0079] 制剂 5(对比). 该材料是使用 60 摩尔%异丙醇和 40 摩尔% 4-甲基-2-戊醇作为成分醇制成的市售 ZDP(该材料含有约 8-9%稀释油)。该产物含有 10.0% P 和 11.05% Zn。

[0080] 制剂 6(对比). 制备具有与制剂 1 中相同的源自醇的 R 基团的总混合物的 ZDP 混合物。但是,该混合物通过混合 79-80 摩尔重量%使用 4-甲基-2-戊醇作为成分醇制成的传统 ZDP(含有 8-9%稀释油)和 19-20 重量%制剂 5 的传统 ZDP 来制备。该混合物含有 8.5% P 和 9.67% Zn。

[0081] 制剂 7. 基本重复制剂 1,只是将 88 摩尔% 4-甲基-2-戊醇换成 88 摩尔%二异丁基甲醇。该产物含有 7.04 重量% P 和 7.22 重量% Zn,具有 0.66 的 TBN,并包括约 8%碱性二硫代磷酸锌。

[0082] 配方 1、2、3 和 4. 使用某些上述制剂(包括其少量稀释油)制备重型柴油机润滑剂的典型润滑剂配方。各配方含有相同或几乎相同量的矿物油、烯烃共聚物粘度改进剂、聚合倾点下降剂、抗氧化剂、缓蚀剂、琥珀酰亚胺分散剂或烷基琥珀酸酐、过碱性磺酸钙清净剂和防沫剂。对这些配方进行 Selby-NoackTM 磷排放指数试验 (ASTM D5800,改进的),其包括对少量 (< 10 克)新鲜油样品施以 250℃的空气 1 小时,并收集挥发性组分。通过 ASTM D4951 测量磷的量。P 挥发性和磷排放指数 (PEI) 方面的结果显示在下表 1 中:

[0083] 表 1

[0084]

配方	制剂,量	新鲜油中 P 的 ppm	挥发物中 P 的 ppm	PEI (mg 挥发性 P/L 油)
1	2, 1.48%	1146	142	14
2	4, 1.48%	988	82	8
3(对比)	5(对比), 1.15%	1034	276	25
4	7, 1.42%	929	37	3

[0085] 本发明的 ZDP 与传统 ZDP 相比表现出降低的磷挥发性。

[0086] 配方 5、6 和 7. 按含矿物油、粘度指数改进剂、琥珀酰亚胺分散剂、抗氧化剂、摩擦改进剂、过碱性磺酸钙清净剂和防沫剂的发动机润滑剂制备配方。配方 5 含有 1.03%制剂 4 的 ZDP 混合物,配方 6(对比)含有 0.82%制剂 6(对比)的 ZDP 混合物,且配方 7 含有 1.21%制剂 7 的 ZDP 混合物。在其它方面,配方基本相同。(配方 6 含有比配方 5 多约 0.3%的略微不同的琥珀酰亚胺分散剂,且配方 7 中不包括油、VI 改进剂和 ZDP 组分的添加剂包的量提高约 1.14 倍)

[0087] 对配方 5、6 和 7 施以 Falex Block on Ring 磨损试验。试验在 125℃、1000rpm 速度、445N 载荷 (45.4 千克,100 磅)、60 毫升油样品、60 分钟试验时长下运行。试验块由 super proferal 灰铸铁制成。通过 XPS(x-射线光电子能谱法)评测试样表面,其提供了钢试样表面上和紧邻该表面下方的表面薄膜中元素磷的分析。表面层处和下方的磷含量越高,越有效地赋予抗磨性。结果显示在下表 2 中,以在表面处或在表面下方的指定深度(纳米)处

观察到的 P% 给出。

[0088] 表 2

[0089]

配方	制剂	表面	5 纳米	70 纳米
5	4	6.7	9.6	3.3
6 (对比)	6 (对比)	5.9	7.4	0 ^a
7	7	3.4	5.5	3.1

[0090] a: 少于 0.1%

[0091] 结果表明, 本发明的 ZDP 混合物与对比混合物相比可以赋予钢表面更保护性的磷, 特别是在紧挨表面的深度处。

[0092] 尽管已经联系其优选实施方案解释了本发明, 但要理解的是, 在阅读说明书后, 其各种修改是本领域技术人员显而易见的。因此, 要理解的是, 本文所公开的本发明旨在覆盖落在所附权利要求范围内的这类修改。

[0093] 上文引用的各文献经此引用并入本文。除了在实施例中或在明确另行指明的情况下, 本说明书中指定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值量被理解为用词语“约”修饰。除非另行指明, 本文提到的各化学品或组合物应被解释为是商品级材料, 其可以含有通常被认为存在于该商品级中的异构体、副产物、衍生物和其它这类材料。但是, 除非另行指明, 排除商业材料中常规存在的任何溶剂或稀释油来表示各化学组分的量。要理解的是, 本文所列的较高和较低量、范围和比率极限可以独立地组合。类似地, 本发明的各元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。本文所用的术语“基本由... 构成”允许包含不会实质影响所述组合物的基本和新特性的物质。