



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101255369 B

(45) 授权公告日 2013.04.03

(21) 申请号 200710185728.6

(22) 申请日 2007.12.14

(30) 优先权数据

11/611597 2006.12.15 US

(73) 专利权人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 W·Y·林 J·T·洛珀

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘健 韦欣华

3段,第6页第1段,第6页第5段,第7页第6段-第9页第2段.

CN 1152926 A, 1997.06.25, 说明书第4页第3段,第6页第6段,第15页第4段,第16页第4段.

CN 1626632 A, 2005.06.15, 说明书第11页第2段,第7-9段.

US 2006/0014651 A1, 2006.01.19, 说明书第1页第0013段-第5页第0056段.

审查员 由元

(51) Int. Cl.

C10M 135/10(2006.01)

C10M 133/16(2006.01)

C10M 129/26(2006.01)

C10M 129/40(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/10(2006.01)

C10N 30/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1724622 A, 2006.01.25, 说明书第2页第

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

含钛润滑油组合物

(57) 摘要

一种全配方润滑油,润滑的表面,以及用于润滑油的润滑油添加剂浓缩物用来减少淤渣的形成。该全配方润滑油组合物中包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约50~约85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物。该润滑油组合物基本上不含钼化合物。

1. 一种全配方润滑油组合物,所述组合物包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有 50 ~ 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其中该润滑油组合物基本上不含钼化合物,其中烃溶性钛化合物包括钛醇盐与 $C_6 \sim C_{25}$ 羧酸的反应产物。

2. 如权利要求 1 的组合物,其中含金属洗涤剂选自苯酚钙、水杨酸钙、磺酸钙、苯酚镁、水杨酸镁、磺酸镁及其混合物。

3. 如权利要求 1 的组合物,其中所述来自钛化合物的钛量为 10ppm ~ 500ppm。

4. 如权利要求 1 的组合物,其中所述钛化合物包括异丙醇钛和新癸酸的反应产物。

5. 一种润滑的表面,其包括润滑油组合物,该润滑油组合物包含润滑粘度的基础油和添加剂包,该添加剂包包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有 50 ~ 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其中该润滑油组合物基本上不含钼化合物,其中烃溶性钛化合物包括钛醇盐与 $C_6 \sim C_{25}$ 羧酸的反应产物。

6. 一种车辆,其具有活动的部分和润滑该活动部分的润滑油,该润滑油包括润滑粘度的油和添加剂包,该添加剂包包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有 50 ~ 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其中该润滑油基本上不含钼化合物,其中烃溶性钛化合物包括钛醇盐与 $C_6 \sim C_{25}$ 羧酸的反应产物。

7. 如权利要求 6 的车辆,其中摩擦改进剂包括不含金属的摩擦改进剂,该摩擦改进剂选自甘油酯和胺化合物。

8. 一种全配方润滑油组合物,其包括润滑粘度的基础油和一定量的淤渣减少润滑油添加剂,其中该润滑油添加剂包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有 50 ~ 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,该钛化合物向润滑油组合物中提供 10 ~ 500ppm 的钛,其中该润滑油组合物基本上不含钼化合物,其中烃溶性钛化合物包括钛醇盐与 $C_6 \sim C_{25}$ 羧酸的反应产物。

9. 一种用于在润滑油组合物中减少淤渣的润滑油添加剂浓缩物,该浓缩物不含钼,并且包括烃基载流体,至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有 50 ~ 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,该钛化合物向润滑油组合物中提供 10 ~ 500ppm 的钛,其中烃溶性钛化合物包括钛醇盐与 $C_6 \sim C_{25}$ 羧酸的反应产物。

10. 一种发动机润滑油组合物,其包括润滑粘度的基础油和一定量的至少一种烃溶性钛化合物,该钛化合物可有效的改善润滑性能,所述改善润滑性能选自:与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大的发动机表面磨损降低、与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大的发动机中的润滑油组合物的氧化性降低以及不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大的润滑油组合物中发动机淤渣形成的减少,其中烃溶性钛化合物包括钛醇盐与 $C_6 \sim C_{25}$ 羧酸的反应产物。

含钛润滑油组合物

[0001] 相关申请：

[0002] 本申请是未决的于 2004 年 7 月 19 日提交的申请号为 10/894,327 的申请的继续申请,和未决的于 2005 年 3 月 14 日提交的申请号为 11/080,007 的申请的继续申请。

技术领域：

[0003] 本发明涉及润滑油组合物。更具体而言,本发明涉及用于改进润滑性能的包括含钛化合物的润滑油组合物。

[0004] 发明背景和发明简述

[0005] 用于润滑内燃机的润滑油组合物包含具有润滑粘度的基础油或这种油的混合物,和用于改善油品工作特性的添加剂。例如,添加剂被用于改善清洁性、减少发动机磨损、提供热稳定性和氧化稳定性、降低油耗、抑制腐蚀、作为分散剂并减少摩擦损失。一些添加剂可以提供多种好处,例如分散剂—粘度改进剂。其它添加剂在改善润滑油的一种特性的时候,对其它特性有副作用。因此,为了赋予润滑油最佳的综合性能,有必要表征和理解各种可用添加剂的全部作用,并仔细地平衡润滑油的添加剂含量。

[0006] 在许多专利和文章中(例如美国专利号 4,164,473 ;4,176,073 ;4,176,074 ;4,192,757 ;4,248,720 ;4,201,683 ;4,289,635 ;和 4,479,883)已经提出将油溶性钼化合物用作润滑油添加剂。尤其是,向油中添加钼化合物,特别是二硫代氨基甲酸钼化合物,为油品提供更好的边界摩擦特性。并且台架试验证明含有这种钼化合物的油品的摩擦系数普遍低于含有有机摩擦改性剂油品的摩擦系数。这种摩擦系数的降低导致了抗磨特性的改进,并且可以有助于提高汽油或柴油点火式发动机的燃料经济性,包括长期和短期燃料经济性(即燃料经济保持特性)。为了提供抗磨效果,一般钼化合物的添加量是向油品中引入约 350ppm ~ 2000ppm 的钼。虽然钼化合物是有效的减磨剂并且可以进一步提供燃料经济利益,但这种钼化合物相对于常规无金属(无灰)有机摩擦改进剂是昂贵的。

[0007] 尽管如此,仍然持续的需要更高成本效率的润滑油组合物,该润滑油组合物不含钼基摩擦改进剂就能提供相等的或更好的润滑性能。

[0008] 根据第一方面,本发明的一个示例性实施方案提供了一种改进的基本上不含钼化合物的润滑油组合物,该组合物可以提供相等的或更好的润滑性能。该润滑油组合物包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50 ~ 约 85% 亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物。润滑油组合物中还包括含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物。该润滑油组合物基本上不含钼化合物。

[0009] 根据第二方面,本发明提供一种润滑油添加剂浓缩物用于减少润滑油组合物中的淤渣。该浓缩物不含钼并含有烃基载流体,至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自含有约 50- 约 85% 亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物。在浓缩物中还含有用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其提供给润滑油组合物约 10 ~ 约 500ppm 的钛。

[0010] 根据第三方面,本发明提供一种润滑的表面,该表面具有与其接触的润滑油组合

物,该组合物包括润滑粘度的基础油和添加剂包。该添加剂包包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50 ~ 约 85% 亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物。添加剂包中还包括含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物。该润滑油组合物基本上不含钼化合物。

[0011] 另一方面,本发明提供一种全配方润滑油组合物,该润滑油组合物包括润滑粘度的基础油组分和一定量的减污润滑油添加剂。该润滑油添加剂含有至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50 ~ 约 85% 亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂、至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其提供给润滑油组合物约 10 ~ 约 500ppm 的钛。润滑油组合物也基本上不含钼化合物。

[0012] 另一方面,本发明提供一种润滑油组合物,该润滑油组合物含有润滑粘度的基础油和一定量的至少一种烃溶性钛化合物,该烃溶性钛化合物可有效的改善润滑性能,所述改善润滑性能选自:与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大程度的表面磨损降低、与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大程度的润滑油组合物的氧化性降低以及与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大程度的润滑油组合物中淤渣形成的减少。

[0013] 公开的实施方案的一个优点是,相对于包括含钛化合物和常规琥珀酰亚胺分散剂的组合物,在减少淤渣方面有显著的改进。上述优点是在润滑油组合物中不存在含钼化合物情况下获得。其它优点还包括润滑油组合物摩擦系数的降低,表面磨损的降低和 / 或氧化性的降低。其它和进一步的目的、公开的实施方案的优点和特点可通过引证下述内容加以理解。

[0014] 具体而言,本发明提供了:

[0015] 1、一种全配方润滑油组合物,所述组合物包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50 ~ 约 85% 亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其中该润滑油组合物基本上不含钼化合物。

[0016] 2、如方面 1 的组合物,其中含金属洗涤剂选自苯酚钙、水杨酸钙、磺酸钙、苯酚镁、水杨酸镁、磺酸镁及其混合物。

[0017] 3、如方面 1 的组合物,其中洗涤剂是高碱性磺酸钙。

[0018] 4、如方面 1 的组合物,其中洗涤剂是高碱性磺酸镁。

[0019] 5、如方面 1 的组合物,其中所述来自钛化合物的钛量为约 10ppm ~ 约 500ppm。

[0020] 6、如方面 1 的组合物,其中所述钛化合物包括钛醇盐与约 C6 ~ 约 C25 羧酸的反应产物。

[0021] 7、如方面 6 的组合物,其中所述羧酸选自己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、环己烷甲酸、苯乙酸、苯甲酸、新癸酸及其混合物。

[0022] 8、如方面 7 的组合物,其中所述钛化合物包括新癸酸钛。

[0023] 9、如方面 7 的组合物,其中所述钛化合物包括油酸钛。

[0024] 10、如方面 1 的组合物,其中所述钛化合物包括基本上不含硫和磷原子的化合物。

[0025] 11、如方面 1 的组合物,其中所述减磨剂包括至少一种二烷基二硫代磷酸金属盐

化合物,其中所述至少一种二烷基二硫代磷酸金属盐化合物中的金属选自碱金属、碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛和锌。

[0026] 12、如方面 1 的组合物,其中摩擦改进剂的量为约 0.20wt. %~约 2.0wt. %,基于组合物总重量计。

[0027] 13、如方面 1 的组合物,其进一步包含第二摩擦改进剂,所述第二摩擦改进剂选自不含金属的酯化合物和含氮化合物。

[0028] 14、如方面 13 的组合物,其中所述摩擦改进剂包括选自烷氧基化胺、烷氧基化醚胺和噻二唑的化合物。

[0029] 15、如方面 13 的组合物,其中所述摩擦改进剂包括甘油单油酸酯。

[0030] 16、如方面 1 的组合物,其中所述组合物包括约 0.025wt. %~约 0.1wt. %的磷。

[0031] 17、如方面 16 的组合物,其中所述组合物包括约 0.025wt. %~约 0.075wt. %的磷。

[0032] 18、一种减少内燃机发动机淤渣的方法,所述方法包括:(1)向所述发动机中添加方面 1 的润滑油组合物;和(2)运行所述发动机。

[0033] 19、一种润滑的表面,其包括润滑油组合物,该润滑油组合物包含润滑粘度的基础油和添加剂包,该添加剂包包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50~约 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其中该润滑油组合物基本上不含钼化合物。

[0034] 20、如方面 19 的润滑的表面,其中润滑的表面包括发动机传动系统。

[0035] 21、如方面 19 的润滑的表面,其中润滑的表面包括内燃机的内表面或组成部分。

[0036] 22、如方面 19 的润滑的表面,其中其中润滑的表面包括压缩点火发动机的内表面或组成部分。

[0037] 23、如方面 19 的润滑的表面,其中洗涤剂选自苯酚钙、水杨酸钙、磺酸钙、苯酚镁、水杨酸镁、磺酸镁及其混合物。

[0038] 24、如方面 19 的润滑的表面,其中摩擦改进剂包括不含金属的摩擦改进剂,该摩擦改进剂选自甘油酯和胺化合物。

[0039] 25、一种包括方面 19 的润滑的表面的机动车(motor vehicle)。

[0040] 26、一种车辆(vehicle),其具有活动的部分和润滑该活动部分的润滑油,该润滑油包括润滑粘度的油和添加剂包,该添加剂包包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50~约 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,其中该润滑油基本上不含钼化合物。

[0041] 27、如方面 26 的车辆,其中摩擦改进剂包括不含金属的摩擦改进剂,该摩擦改进剂选自甘油酯和胺化合物。

[0042] 28、如方面 26 的车辆,其中所述活动部分包括一种大功率柴油发动机。

[0043] 29、一种全配方润滑油组合物,其包括润滑粘度的基础油和一定量的淤渣减少润滑油添加剂,其中该润滑油添加剂包括至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50~约 85%亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,含金属洗涤剂,至少一种减磨剂,至少一种抗氧化剂,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,该钛化合物向润滑油组合物中提供约

10 ~ 约 500ppm 的钛,其中该润滑油组合物基本上不含钼化合物。

[0044] 30、如方面 29 的润滑油组合物,其中润滑油组合物包括适合于压缩点火式发动机的低灰、低硫和低磷的润滑油组合物。

[0045] 31、如方面 29 的润滑油组合物,其中润滑油组合物中磷含量为约 250 ~ 约 500ppm。

[0046] 32、如方面 29 的润滑油组合物,其中摩擦改进剂包括不含金属的摩擦改进剂,该摩擦改进剂选自甘油酯和胺化合物。

[0047] 33、一种用于在润滑油组合物中减少淤渣的润滑油添加剂浓缩物,该浓缩物不含钼,并且包括烃基载流体,至少一种琥珀酰亚胺分散剂,该分散剂衍生自具有约 50 ~ 约 85% 亚乙烯基双键的聚亚烷基化合物,和用作摩擦改进剂的烃溶性钛化合物,该钛化合物向润滑油组合物中提供约 10 ~ 约 500ppm 的钛。

[0048] 34、一种润滑油组合物,其包括基础油和方面 33 的添加剂浓缩物。

[0049] 35、一种润滑油组合物,其包括润滑粘度的基础油和一定量的至少一种烃溶性钛化合物,该钛化合物可有效的改善润滑性能,所述改善润滑性能选自:与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大程度的表面磨损降低、与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大程度的润滑油组合物的氧化性降低以及与不含烃溶性钛化合物的润滑油组合物相比具有更大程度的润滑油组合物中淤渣形成的减少。

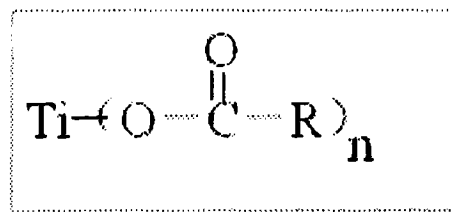
[0050] 36、如方面 35 的润滑油组合物,其中烃溶性钛化合物的量向润滑油组合物中提供约 1 ~ 约 1000ppm 的钛。

[0051] 37、如方面 35 的润滑油组合物,其中烃溶性钛化合物包括羧酸钛,其中羧酸钛基本上不含磷和硫原子。

[0052] 38、如方面 35 的润滑油组合物,其中烃溶性钛化合物包括羧酸钛,其中羧酸钛衍生自含有至少约 6 个碳原子的单羧酸,并且具有与羧基相邻的伯碳、仲碳或叔碳。

[0053] 39、如方面 35 的润滑油组合物,其中烃溶性钛化合物是具有如下结构的化合物

[0054]



[0055] 其中 n 是选自 2、3 和 4 的整数,并且 R 是含有约 5 ~ 约 24 个碳原子的烃基。

[0056] 40、一种含有方面 35 的润滑油组合物的机动车。

[0057] 实施方案详述

[0058] 对于这里所公开的润滑油组合物而言,在润滑油组合物中可以使用具有摩擦改进和 / 或极压和 / 或抗氧化和 / 或抗磨特性的任何合适的烃溶性钛化合物,和 / 或单独或与其它添加剂组合减少淤渣形成的特性。术语“烃溶的”、“油溶的”或“分散的”并不拟表示化合物以所有比例可溶、易溶、混溶或能够悬浮于烃化合物或油中。然而,这些确实意味着它们,例如,是可溶的或稳定分散在油中达到足以发挥它们在油品所使用的环境中的预期效果的程度。此外,如果需要,额外加入的其它添加剂也可以允许更高水平的特殊添加剂加入。

[0059] 术语“烃溶的”表示化合物被大量地悬浮或溶解在烃物质中,如通过镁化合物与烃

物质反应或络合而形成的。在此处使用的“烃”是指含有碳、氢和 / 或氧以各种方式组合的大量的化合物中的任意一种。

[0060] 术语“烃基”指这样的基团,该基团具有直接连接在分子剩余部分上的碳原子并且具有主要的烃类特性。烃基基团的例子包括:

[0061] (i) 烃取代基,即脂族(例如烷基或链烯基)、脂环族(例如环烷基或环烯基)取代基,和芳基、脂族和脂环族取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中环经由分子的另一部分完成(即两个取代基一起形成脂环族基团);

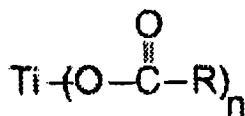
[0062] (ii) 被取代的烃取代基,即那些含有非烃基团的取代基,在本发明的上下文中,所述非烃基团没有改变取代基的主要烃取代基(例如卤素(尤其是氯和氟),羟基,烷氧基,巯基,烷基巯基,硝基,亚硝基和硫氧基(sulfoxy));

[0063] (iii) 杂取代基,即在本发明的上下文中,具有主要烃特性的取代基,该取代基在其余部分由碳原子组成的环或链上含有非碳原子。杂原子包括硫,氧,氮,,并且包括取代基例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。通常,对于烃基团中每十个碳原子有不超过两个,优选不超过一个非烃取代基;一般地,在烃基团中没有非烃取代基。

[0064] 重要的是,配体的有机基团具有足够的碳原子数使得化合物可溶于或可分散在油或烃流体中。例如,每个基团中的碳原子数一般为约 1 ~ 约 100 个,优选约 1 ~ 约 30 个,更优选约 4 ~ 约 20 个。

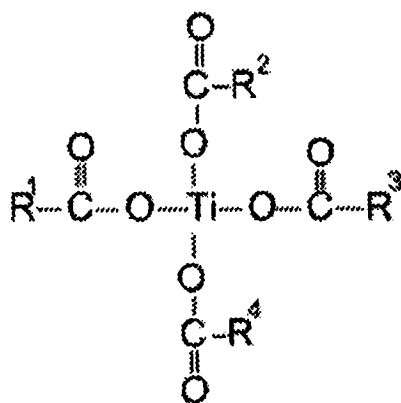
[0065] 适合在此使用的烃溶性钛化合物,例如作为摩擦改进剂、极压添加剂或抗氧化剂,是由钛醇盐和约 C₆ ~ 约 C₂₅ 羧酸的反应产物提供的。反应产物可由下式表示:

[0066]



[0067] 其中 n 是选自 2、3 和 4 的整数, R 是含有约 5 ~ 约 24 个碳原子的烃基,或由下式表示:

[0068]



[0069] 其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 中的每一个都可以相同或不同,并且选自含有约 5 ~ 约 25 个碳原子的烃基。前式的化合物基本上不含有磷和硫。

[0070] 在一个实施方案中,烃溶性钛化合物可以大体或基本上不含硫和磷原子,以使含有烃溶性钛化合物的润滑油或配方润滑油包含有约 0.7wt. % 或更少的硫和约 0.12wt. % 或更少的磷。

[0071] 在另一个实施方案中,烃溶性钛化合物可以基本上不含活性硫。“活性”硫是没有完全氧化的硫。在使用时,活性硫在油中进一步氧化并变得更加具有酸性。

[0072] 在另一个实施方案中,烃溶性钛化合物可以基本上不含硫。在另外的实施方案中,烃溶性钛化合物可以基本上不含所有磷。在另外的实施方案中,烃溶性钛化合物基本上不含所有的硫和磷。例如,钛化合物可以被溶解于其中的基础油可以含有相对少量的硫,例如在一个实施方案中硫含量低于约 0.5wt.%,而在另一个实施方案中硫含量为约 0.03wt.% 或更少(例 II 类基础油),并且在另外的实施方案中,在基础油中硫和/或磷的量可以被限制到允许成品油在给定时间内就效果而言满足合适的发动机油对硫和/或磷的规定的量。

[0073] 钛/羧酸产物的例子包括,但不限于,钛与主要选自己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、环己烷甲酸、苯乙酸、苯甲酸、新癸酸等的羧酸反应的产物。制备上述钛/羧酸产物的方法已经被描述,例如在美国专利 5,260,466 中,该专利的公开内容在此引入作为参考。

[0074] 下面给出的实施例是为了举例说明实施方案,并不以任何方式限制实施方案。

[0075]

实施例 1

[0076]

新癸酸钛的合成

[0077] 将新癸酸(约 600g)置于配有冷凝器、Dean-Stark 分水器、温度计、热电偶和进气口的反应容器中。将氮气吹入酸中,在剧烈的搅拌下将异丙醇钛(约 245g)慢慢加入到反应容器中。将反应物加热到约 140°C,并搅拌 1 小时。将反应中顶部馏出物和冷凝物收集在分水器中。对反应容器施加低于大气压的压力,并且反应物被另外搅拌约两个小时直到反应结束。产物分析说明产物在约 100°C 时的运动粘度为约 14.3cSt,并且含钛量为约 6.4wt.%。

[0078]

实施例 2

[0079]

油酸钛的合成

[0080] 将油酸(约 489g)置于配有冷凝器、Dean-Stark 分水器、温度计、热电偶和进气口的反应容器中。将氮气吹入酸中,在剧烈的搅拌下将异丙醇钛(约 122.7g)慢慢加入到反应容器中。将反应物加热到约 140°C,并搅拌 1 小时。将反应中顶部馏出物和冷凝物收集在分水器中。对反应容器施加低于大气压的压力,并且反应物被另外搅拌约两个小时直到反应结束。产物分析说明产物在约 100°C 时的运动粘度为约 7.0cSt,并且含钛量为约 3.8wt.%。

[0081] 在此描述的实施方案中的烃溶性钛化合物被有利的加入到润滑油组合物中。因此,烃溶性钛化合物可直接加入到润滑油组合物中。然而,在一个实施方案中,烃溶性钛化合物被大量的惰性的、通常是液体的有机稀释剂稀释,所述稀释剂是例如矿物油、合成油(例如二羧酸酯)、石脑油、烷基化(例如 C₁₀-C₁₃ 烷基)苯、甲苯或二甲苯,以形成金属添加剂浓缩物。钛添加剂浓缩物通常含有约 0wt.%~约 99wt.% 稀释油。

[0082] 公开的实施方案中的润滑油组合物含有钛化合物的量使得组合物含有至少 1ppm 的钛。例如,已经发现至少 10ppm 来自钛化合物的钛单独或与第二摩擦改进剂组合可有效地提供摩擦改进,所述第二摩擦改进剂选自含氮摩擦改进剂、有机多硫化物摩擦改进剂、无胺摩擦改进剂和有机无灰无氮摩擦改进剂。

[0083] 理想的是,来自钛化合物的钛含量为约 10ppm~约 1500ppm,例如 10ppm~

1000ppm,更理想的是约 50ppm ~ 500ppm,更加理想的是约 75ppm ~约 250ppm,基于润滑油总重量计。因为这种钛化合物也可以提供给润滑油组合物抗磨作用,所以它们的使用允许所用的二烷基二硫代磷酸金属盐减磨剂(例如 ZDDP)的用量降低。工业趋势导致加入到润滑油中的 ZDDP 的用量减少了,以至于润滑油中磷含量降低至 1000ppm 以下,例如 250ppm ~ 750ppm,或 250ppm ~ 500ppm。为了在上述低磷润滑油组合物中提供充分的摩擦保护,钛化合物的用量应当为至少提供 50ppm 质量的钛。钛和 / 或锌的量可以使用 ASTM D5185 描述的方法,通过电感耦合等离子体(ICP)发射光谱测定。

[0084] 以相似的方式,在润滑油组合物中使用钛化合物可以容易的降低润滑油组合物中抗氧化剂和极压添加剂的用量。

[0085] 分散剂

[0086] 另一个可减少润滑油组合物淤渣的重要组分是至少一种衍生自高活性聚亚烷基化合物的分散剂。该聚亚烷基化合物可具有数均分子量为约 400 ~约 5000 或更大。术语“高活性”表示化合物中剩余的亚乙烯基双键的数量大于约 45%。例如,化合物中剩余的亚乙烯基双键的数量可以为约 50%~约 85%。化合物中剩余的亚乙烯基双键的百分含量可以使用众所周知的方法测定,例如, Infra-Red Spectroscopy 或 C_{13} Nuclear Magnetic Resonance 或它们的组合。一种该化合物的制备方法公开在例如美国专利 4,152,499 中。一种特别适合的化合物是重均分子量与数均分子量的比值为约 1 ~约 6 的聚异丁烯。

[0087] 可使用的分散剂包括,但不限于,胺、醇、酰胺、或酯极性部分,其通常经由桥连基团与聚合物骨架相连。分散剂可选自己已经记载在例如美国专利 3,697,574 和 3,736,357 中的 Mannich 分散剂,;在美国专利 4,234,435 和 4,636,322 中公开的无灰琥珀酰亚胺分散剂;在美国专利 3,219,666、3,565,804 和 5,633,326 中记载的胺分散剂;在美国专利 5,936,041、5,643,859、5,627,259 中描述的 Koch 分散剂和美国专利 5,851,965、5,853,434 和 5,792,729 中描述的聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂。

[0088] 一种特别适合的分散剂是衍生自上述聚异丁烯(PIB)化合物的聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂,其中该分散剂具有至少约 45%的活性 PIB 含量。一种特别合适的分散剂是数均分子量为约 800 ~约 3000,并且活性 PIB 含量为约 50%~约 60%的分散剂。分散剂在润滑油组合物中的总量约 1wt. % ~ 10wt. %,基于润滑油组合物总重计。

[0089] 摩擦改进剂

[0090] 油溶性摩擦改进剂,而非上述的钛化合物,可被加入到此处所述的润滑油组合物中作为第二摩擦改进剂。第二摩擦改进剂可选自含氮的、无氮的和 / 或无胺的摩擦改进剂。典型的,第二摩擦改进剂的用量可以为润滑油组合物的约 0.02 ~ 2.0wt. %。优选使用 0.05 ~ 1.0wt. %,更优选 0.1 ~ 0.5wt. %的第二摩擦改进剂。

[0091] 这种含氮摩擦改进剂可以使用的例子包括,但不限于,咪唑啉类、酰胺类、胺类、琥珀酰亚胺类、烷氧基化的胺类、烷氧基化的醚胺类、氧化胺类、酰氨基胺类、腈类、内铵盐类、季胺类、亚胺类、胺盐类、氨基胍、烷醇酰胺等。

[0092] 这样的摩擦改进剂可以含有烃基,该烃基可以选自直链、支链或芳族烃基,或其混合物,并且可以是饱和的或不饱和的。烃基基团主要由碳和氢组成,但是可以含有一个或多个杂原子,例如硫或氧。优选的烃基基团具有 12 ~ 25 个碳原子并且可以是饱和的或不饱和的,更优选是带有直链烃基基团的烃基。

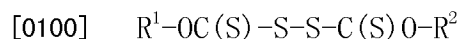
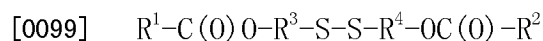
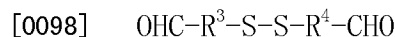
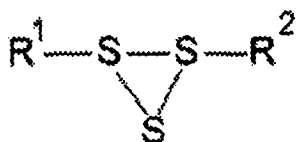
[0093] 示例性的摩擦改进剂包括多胺的酰胺。这种化合物可以含有烃基,该烃基是直链的、或饱和或不饱和的、或其混合物,且含有不多于约 12 ~ 约 25 个碳原子。

[0094] 其它示例性的摩擦改进剂包括烷氧基化胺和烷氧基化醚胺,最优选的是每摩尔氮含约两摩尔的环氧烷基的烷氧基化胺。这种化合物可以含有烃基,该烃基是直链的、或饱和或不饱和的、或其混合物。它们含有的碳原子数不多于约 12 ~ 约 25,并且在烃基链中可以含有一个或多个杂原子。乙氧基化胺和乙氧基化醚胺是特别合适的含氮摩擦改进剂。胺和氮化物可以原样直接使用,或者是以与硼化合物的加合物或反应产物的形式使用,上述硼化合物是例如氧化硼、卤化硼、偏硼酸盐、硼酸或者是硼酸一烷基酯、硼酸二烷基酯或硼酸三烷基酯。

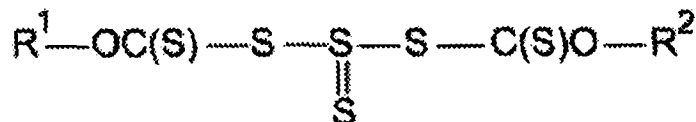
[0095] 可以用作摩擦改进剂的无灰有机多硫化物包括以下式表示的有机化合物,例如油或脂或聚烯烃的硫化物,其中分子结构中存在具有相邻并且键合在一起的两个或多个硫原子的硫原子基团。



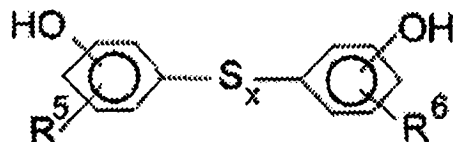
[0097]



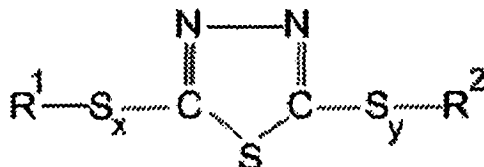
[0101]



[0102]



[0103]



[0104] 在上式中, R^1 和 R^2 独立地表示直链、支链、脂环族或芳族烃基,其中直链、支链、脂环族单元和芳族单元可以选择性地以任何组合方式包含在其中。可以包含不饱和键,但是优选饱和烃基基团。其中,特别优选的是烷基基团、芳基基团、烷基芳基基团、苄基基团和烷基苄基基团。

[0105] R^2 和 R^3 独立地表示直链、支链、脂环族或芳族烃基,该烃基具有两处键合位点,并且其中直链、支链、脂环族单元和芳族单元可以选择性地以任何组合方式包含在其中。可以包含不饱和键,但是优选饱和烃基基团。其中,特别优选的是亚烷基基团。

[0106] R^5 和 R^6 独立地表示直链或支链的烃基,下标“x”和“y”独立地表示 2 或更大的整数。

[0107] 具体地,例如可提及硫化鲸油、硫化蒎烯油 (sulfurized pinene oil)、硫化大豆油、硫化聚烯烃、二烷基二硫化物、二硫基多硫化物、二苄基二硫化物、二叔丁基二硫化物、聚烯烃多硫化物、诸如二烷基多硫烷基噻二唑的噻二唑型化合物、和硫化苯酚。在这些化合物当中,优选二烷基多硫化物、二苄基二硫化物和噻二唑型化合物。特别优选二烷基多硫基噻二唑。

[0108] 作为润滑油添加剂,可以使用含有金属的化合物,诸如具有多硫化物键的苯酚钙。然而,因为这种化合物的摩擦系数很大,所以使用这种化合物可能并不总是合适的。相反,上述有机多硫化物可以是不含金属的无灰化合物,并且当与其它摩擦改进剂组合使用的时候,在长时间保持摩擦系数方面呈现出优异性能。

[0109] 上述无灰有机多硫化物(此后简称“多硫化物”)的添加量以硫(S)计为 0.01 ~ 0.4wt.%,典型地为 0.1 ~ 0.3wt.%,优选 0.2 ~ 0.3wt.%,相对于滑油组合物的总量计。如果添加量低于 0.01wt.%,则难于获得预期的效果,然而如果添加量大于 0.4wt.%,则增加了腐蚀磨损的危险。

[0110] 在此处公开的润滑油组合物中可以使用的有机、无灰(无金属的)、无氮的摩擦改进剂通常是已知的,并且包括羧酸和酸酐与链烷醇或二醇反应形成的酯,脂肪酸是特别合适的羧酸。其它有用的摩擦改进剂通常包括共价键结合到亲油的烃链上的极性端基(例如羧基或羟基)。美国专利 4,702,850 描述了羧酸和酸酐与链烷醇的酯。与钛化合物组合使用的特别理想的摩擦改进剂是酯,例如乙二醇单油酸酯(GMO)。

[0111] 在此处公开的润滑油组合物中包括上述第二摩擦改进剂,该摩擦改进剂与钛化合物组合使用,并且以有效的使用量允许组合物安全地通过连续 VG 测试。例如,第二摩擦改进剂被足量地添加到含钛润滑油组合物中,以获得高于约 8.2 的平均发动机淤渣等级和低于约 20% 的滤油网堵塞等级。典型地,为了提供理想效果,第二摩擦改进剂的添加量可以为约 0.25wt.% ~ 约 2.0wt.% (AD,以润滑油组合物的总重量为基准)。

[0112] 含金属洗涤剂

[0113] 含金属或成灰洗涤剂既起到降低或除去沉渣的洗涤剂作用又起到酸中和剂或防锈剂的作用,由此降低磨损并延长发动机寿命。洗涤剂通常包括带有长疏水尾部的极性头,该极性头包含酸性有机化合物的金属盐。该盐可含有基本上化学计量的金属,其中它们通常被描述成中式盐或中性盐。并且可通过 ASTM D-2896 测定的总碱值(TBN)一般为 0 ~ 80。通过使过量的金属化合物例如氧化物或氢氧化物与酸性气体例如二氧化碳反应,可能包括大量的金属碱。由此产生的高碱性洗涤剂包含中性的洗涤剂作为金属碱(例如碳酸盐)胶束的外层。这种高碱性洗涤剂的 TBN 值可为 150 或更大,并且典型地是 250 ~ 450 或更大。

[0114] 已知的洗涤剂包括油溶性的中性和高碱性磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代磷酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐及其它油溶性金属羧酸盐,尤其是碱金属或碱土金属,例如钠、钾、锂、钙和镁。最普遍使用的金属是钙和镁,其可以同时存在于用于润滑油的洗涤剂中,及钙和/或镁与钠的混合物。特别适宜的金属洗涤剂是中性和高碱性磺酸钙,其 TBN 值为约 20 ~ 约 450,而中性和高碱性苯酚钙和硫化酚盐的 TBN 值为约 50 ~ 约 450。

[0115] 在公开的实施方案中,一种或多种钙基洗涤剂的用量可以将约 0.05 ~ 约

0.6wt. % 的钙、钠或镁引入到组合物中。钙、钠或镁的用量可以通过电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱使用 ASTM D5185 中所述的方法测定。典型地, 金属基洗涤剂是高碱性的, 并且高碱性金属基洗涤剂的总碱值为约 150 ~ 约 450, 更理想地, 金属基洗涤剂是高碱性磺酸钙洗涤剂。公开的实施方案中的组合物可以进一步包括或中性或高碱性的镁基洗涤剂, 然而, 典型地, 在此所公开的润滑油组合物是不含镁的。

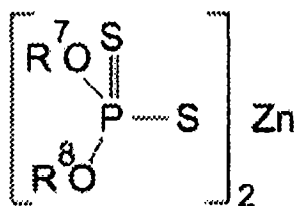
[0116] 减磨剂

[0117] 以被添加到本发明的润滑油组合物中的二烷基二硫代磷酸金属盐减磨剂包含二烷基二硫代磷酸金属盐, 其中金属可以为碱或碱土金属、或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。锌盐被最普遍地用于润滑油中。

[0118] 二烷基二硫代磷酸盐金属盐可以根据已知的技术设备, 首先形成二烷基二硫代磷酸 (DDPA), 通常使一种或多种醇或酚与 P_2S_5 反应, 然后使用金属化合物中和形成 DDPA。例如, 二硫代磷酸可以通过伯醇和仲醇的混合物反应制得。或者, 多种二硫代磷酸可以被制备, 其中在一种上的烷基在本质上完全是仲碳, 而在其它上的烷基在本质上完全是伯碳。为了制备金属盐, 可以使用任何碱性或中性金属化合物, 但是氧化物、氢氧化物和碳酸盐是最普遍使用的。市售添加剂经常含有过量的金属, 因为在中和反应中使用过量的碱性金属化合物。

[0119] 典型使用的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 是油溶性的二烷基二硫代磷酸盐, 并且可以用下式表示:

[0120]



[0121] 其中 R^7 和 R^8 可以是相同或不同的含 1 ~ 18, 典型地 2 ~ 12 个碳原子的烷基基团, 其包括的基团例如为烷基、链烯烃、芳基、芳烷基、烷芳基和环脂族基团。特别理想地, R^7 和 R^8 基团是具有 2 ~ 8 个碳原子的烷基基团。因此该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^7 和 R^8) 通常为约 5 或更大。因此二烷基二硫代磷酸锌能包括二烷基二硫代磷酸锌。

[0122] 为了限制由 ZDDP 引入润滑油组合物中的磷含量不多于 0.1wt. % (1000ppm), ZDDP 应加入到润滑油组合物中的理想用量是不多于约 1.1 ~ 1.3wt. %, 以润滑油组化物的总重量为基准。

[0123] 其它添加剂, 例如下述的, 也可以存在于此所公开的润滑油组合物中。

[0124] 粘度改进剂

[0125] 粘度改进剂 (VM) 的作用是提供给润滑油高温和低温的操作性能。所用的 VM 可以具有单一功能或者可以是多功能的。

[0126] 有分散剂作用的多功能粘度改进剂也是已知的。合适的粘度改进剂是聚异丁烯、乙烯和丙烯及高级 α -烯烃的共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸

酯共聚物、不饱和二元羧酸和乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的内聚物以及及苯乙烯 / 异戊二烯、苯乙烯 / 丁二烯和异戊二烯 / 丁二烯的部分氢化的共聚物, 以及丁二烯和异戊二烯及异戊二烯 / 二乙烯基苯的部分氢化的均聚物。

[0127] 氧化抑制剂

[0128] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低了基本油料在使用期破坏的趋势, 上述破坏表现为金属表面上的氧化产物和粘度增加, 该氧化产物为例如淤渣和漆状沉积物。这种氧化抑制剂包括受阻酚, 具有 $C_5 \sim C_{12}$ 烷基侧链的烷基酚硫代酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、无灰油溶性酚盐和硫化酚盐、磷硫化的或硫化的烃、磷酯、硫代氨基甲酸金属盐和美国专利 4, 867, 890 中描述的油溶性铜化合物。

[0129] 防锈剂

[0130] 可以使用选自非离子聚氧化亚烷基多元醇和其酯、聚氧化亚烷基酚和阴离子烷基磺酸的防锈剂。

[0131] 抗腐蚀剂

[0132] 可以使用带有铜和铅的抗腐蚀剂, 但在本发明的配方组合物中一般不要求使用。典型地, 这种化合物是含有 5 ~ 50 个碳原子的噻二唑多硫化物、它们的衍生物和它们的聚合物。1, 3, 4- 噻二唑的衍生物是典型的, 例如那些描述在美国专利 2, 719, 125、2, 719, 126 和 3, 087, 932 中的。其它相似的物质描述在美国专利 3, 821, 236、3, 904, 537、4, 097, 387、4, 107, 059、4, 136, 043、4, 188, 299 和 4, 193, 882 中。其它添加剂是噻二唑的硫代和多硫代亚磺酰胺, 例如那些描述在英国专利说明书 1, 560, 830 中的。苯并三唑衍生物同样落在此类添加剂中。当润滑油组合物包含这些化合物的时候, 这些化合物的用量一般不超过活性成分的 0.2wt. %。

[0133] 破乳剂

[0134] 可以使用少量的破乳剂。合适的破乳剂组分描述在 EP 330, 522 中。破乳组分可以通过使氧化烯与加合物反应制得, 该加合物是通过二环氧化合物与多元醇反应而制得的。破乳组分的使用量可不超过活性成分的 0.1 质量%。0.001 ~ 0.05 质量% 活性成分的处理比例是适宜的。

[0135] 倾点下降剂

[0136] 倾点下降剂, 另外被称作润滑油流动改进剂, 降低流体流动或能被倾泻的最低温度。这种添加剂是众所周知的。那些典型的改进流体的低温流动性的添加剂是富马酸 $C_8 \sim C_{18}$ 二烷基酯 / 醋酸乙烯酯的共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯等。

[0137] 消泡剂

[0138] 可以通过很多化合物来提供泡沫控制, 这些化合物包括聚硅氧烷型消泡剂, 例如硅油或聚二甲烷硅氧烷。

[0139] 一些上述添加剂可以提供多种效果, 因此, 例如单一的添加剂可以起分散剂 - 氧化抑制剂的作用。这种方法是众所周知的并且不需要进一步的详述。

[0140] 单独的添加剂可以任何方便的方式加入到基本油料中。因此, 每种组分能够通过以所需的浓度水平分散或溶解在基本油料或基础油共混物中而被直接加入到基本油料或基础油共混物中, 此种共混可以在室温或高温下进行。

[0141] 基础油

[0142] 用作基础油的润滑粘度的油可以是至少一种选自 I 类、II 类和 / 或 III 类基本油料或上述基本油料的基础油共混物,条件是基础油或基础油共混物的粘度指数是至少 95,并且允许配制的润滑油组合物的 Noack 挥发度低于 15%,该挥发度根据 ASTM D5880 的方法确定油在 250℃ 蒸发 1 小时后的质量损失百分比而测定。此外,润滑粘度的油可以是一种或多种 IV 类或 V 类基础油或其组合,或含有一种或多种 IV 类或 V 类基本油料与一种或多种 I 类、II 类和 / 或 III 类基本油料的组合的基础油混合物。其它基础油可包括至少部分含有由气体液化方法得到的基础油。

[0143] 满足现行的 ILSAC GF-4 和 API SM 规范的最理想的基础油是:

[0144] (a) III 类基本油料与 I 类或 II 类基本油料的基础油共混物,其中该组合的粘度指数为至少 110 ;或

[0145] (b) III 类、IV 类或 V 类基本油料,或一种以上的 III 类、IV 类或 V 类基本油料的基础油共混物,其中粘度指数是约 120 ~ 约 140 之间。

[0146] 在本发明中基本油料和基础油的定义与美国石油学会 (API) 出版物“EngineOil Licensing and Certification System”, Industry Services Department, 14 版, 1996 年 12 月, 附录 1, 1998 年 12 月所公开的相同。所述出版物对基本油料分类如下:

[0147] a) I 类基本油料,用下表 A 所规定的试验方法测定, I 类基本油料含有小于 90% 饱和物和 / 或大于 0.03% 硫,并且其粘度指数大于或等于 80 且小于 120。

[0148] b) II 类基本油料,用下表 1 所规定的试验方法测定, II 类基本油料含有大于或等于 90% 饱和物和小于或等于 0.03% 硫,并且其粘度指数大于或等于 80 且小于 120。

[0149] c) III 类基本油料,用下表 1 所规定的试验方法测定, III 类基本油料含有大于或等于 90% 饱和物和小于或等于 0.03% 硫,并且其粘度指数大于或等于 120。

[0150] d) IV 类基本油料为聚 α - 烯烃 (PAO)。

[0151] e) V 类基本油料是所有不包含在 I 类、II 类、III 类或 IV 类中的基本油料。

[0152]

表 1

[0153] 基本油料的分析方法

[0154]

性能	测试方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 2662, ASTM D 4294, ASTM D 4927, ASTM D 3120

[0155] 优选,将除了粘度改进剂和倾点下降剂以外的所有添加剂都共混成浓缩物或添加剂包,在此被描述成添加剂包,然后共混到基本油料中制备最终的润滑油。当浓缩物与预计量基础润滑油混合时,为了在最终配方组合物中提供所需的浓度,浓缩物典型地被配制成含有适量的添加剂。

[0156] 浓缩物优选地依照美国专利 4,938,880 中所述方法制备。该专利描述了制备无灰分散剂和金属洗涤剂的预混合物,其在至少约 100℃ 的温度下预混合。之后,预混合物在至

少 85℃下冷却,并添加添加剂组分。

[0157] 最终润滑油配方组合物可使用约 2- 约 20 质量%,通常约 4- 约 18 质量%,优选约 5- 约 17 质量%的浓缩物或添加剂包,余量是基本油料。

[0158] 实施例 3

[0159] 为了评估依照公开的实施方案制备的润滑剂组合物的淤渣减少效果,进行了 Sequence VG 发动机测试。该 Sequence VG 测试是 Sequence VE, ASTM D 502, 淤渣和积炭 (varnish) 的替代测试。Sequence VG 测试测定机油抑制淤渣和积炭形成的能力。发动机是喷油汽油发动机,具有滚轮从动杆、带冷却夹套的摇杆盖和凸轮轴挡板。测试对各种油进行 216 小时,包括 54 个循环,各具有三个不同的操作阶段。在各测试最后,测定摇杆臂盖、凸轮挡板、定时链条盖、油盘和油盘挡板、阀盖上的淤渣沉积物。测定活塞裙和凸轮挡板的积炭沉积物。测定油泵滤网和活塞油环的淤渣堵塞。对“热”和“冷”卡塞的活塞压缩环 (stuck piston compression rings) 也进行检察。

[0160] 运转使用的基础油是 I 类和 II 类油的混合物,该混合物适于制备 SAE 5W-30 粘度等级。在 Sequence VG 发动机测试中,对比运转 (运转 1) 使用一种全配方润滑油,该润滑油含有常规分散剂混合物和含钛添加剂。第二运转 (运转 2) 使用含有衍生自高活性聚异丁烯 (HRPIB) 的分散剂混合物和含钛添加剂的润滑油组合物,以证明 HRPIB 分散剂和含钛添加剂的结合在减少发动机淤渣方面的效果。运转 1 中 HRPIB 分散剂的处理水平被调整至其给予的净分散剂的量与运转 2 中净分散剂的量相等。

[0161] 表 2 :润滑油组成

[0162]

	运转 1	运转 2
润滑油配方	量 (wt. %)	量 (wt. %)
常规琥珀酰亚胺 1	2.06	----
常规琥珀酰亚胺 2	2.82	----
衍生自琥珀酰亚胺 1 的高活性 PIB	----	2.15
衍生自琥珀酰亚胺 2 的高活性 PIB	----	2.35

[0163] 在此描述的分散剂体系可与其它添加剂组合使用。其它添加剂一般是以能使添加剂提供其所需功能的量混入到基础油中的。当用于曲轴箱润滑油中,这些添加剂典型的有效用量列于下表中。列表中所有值均以活性成分的重量百分比来表示。

[0164]

添加剂	Wt. % (宽泛的)	Wt. % (优选的)
抗氧化剂体系	0-5	0.01-3
金属洗涤剂	0.1-15	0.2-8

腐蚀抑制剂	0-5	0-2
二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1-6	0.1-4
消泡剂	0-5	0.001-0.15
摩擦改进剂	0-5	0-2
补充减磨剂	0-1.0	0-0.8
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
粘度改进剂	0.01-10	0.25-7
基本油料	余量	余量

[0165] 含常规琥珀酰亚胺混合物和按照本发明琥珀酰亚胺混合物的配方组合物的分析结果和发动机测试结果见如下表 3 和表 4 中。

[0166] 表 3 :分析数据

[0167]

	运转 1	运转 2
磷, wt. %	0.076	0.074
钙, wt. %	0.21	0.21
锌, wt. %	0.086	0.088
硼, wt. %	0.016	0.020
钛, ppm	54	53

[0168] 表 4 :Sequence VG 测试结果

[0169]

	运转 1	运转 2
平均发动机淤渣 (7.8 最小值)	8.19	8.98
摇杆盖淤渣 (8.0 最小值)	9.45	9.73
平均发动机积炭 (8.9 最小值)	9.14	9.11
活塞裙积炭 (7.5 最小值)	8.14	7.86
滤油网 (淤渣) 堵塞 (20%最大值)	40	9
热卡塞环 (无)	0	0

[0170] 运转 2 得到的 Sequence VG 测试结果与运转 1 得到的测试结果相比表明平均发动机淤渣和滤油网堵塞特性具有显著的改善。用于降低发动机淤渣的 HRP1B 分散剂和钛添加剂的应用不限于此实施例所示的组合物。相应地,在 I 类油中包含钛添加剂的全配方润滑油组合物可包含 II 类、II+ 类、III 类和 IV 类基础油及其混合物。相信公开的实施方案能够显著减少发动机淤渣。

[0171]

实施例 4

[0172]

烃溶性钛添加剂的抗氧化效果

[0173] 在随后的实施例中,烃溶性钛化合物作为顶部处理 (top treat) 被加到预混合润滑油组合物中以提供给最终的润滑油中约 50 ~ 约 830ppm 的钛金属。使用的预混合润滑油组合物是原型客车发动机油,其是在 III 类基本油料中配制的,含常规量的洗涤剂、分散剂、倾点下降剂、摩擦改进剂、抗氧化剂和粘度指数改进剂,并且不含钛金属。

[0174] 使用 TEOST MHT-4 测试方法评价用约 0 ~ 约 800ppm 钛元素配制的油的氧化稳定性。TEOST MHT-4 测试是一项标准润滑油工业测试,用于评价发动机油的氧化性和碳沉积形成特性。设计该测试以模拟在现代发动机活塞环带区域的高温沉积物形成。测试使用专利设备 (美国专利 5,401,661 和 5,287,731;每个专利的内容作为参考在此引入),其中 MHT-4 方案为对测定方法相对新的改进。测试操作和具体 MHT-4 条件的细节已经公开在 Selby 和 Florkowski 的文章中,题目是“The Development of the TEOST Protocol MHT as a Bench Test of Engine Oil Piston Deposit Tendency”,发表在 12th International Colloquium Technische Akademie Esslingen, January 11-13, 2000, Wilfried J. Bartz editor。通常,沉积的毫克量越低,添加剂越好。

[0175]

表 5

[0176]

用新癸酸钛顶部处理表 1 油的 TEOST 测试结果

[0177]

样品编号	混合物中的油 (wt. %)	新癸酸钛 (wt. %)	Ti 金属 (ppm)	TEOST (毫克)
1	100	0	0	39.4
2	99.92	0.08	51	29.9
3	99.84	0.16	101	22.3
4	99.68	0.32	208	22.8
5	99.36	0.64	410	33.0/29.6
6	99.04	0.96	621	21.2
7	98.72	1.28	822	27.9

[0178] 在上述表 5 中,含有所示量新癸酸钛的样品 2-7 的氧化稳定性与样品 2-7 中使用的基础油 (样品 1) 的氧化稳定性相比较。如数据所示,含约 50 ~ 800ppm 钛金属的油的氧

化稳定性具有显著的提高。

[0179]

表 6

[0180]

用多种钛添加剂顶部处理表 1 油的 TEOST 测试结果

[0181]

样品编号	混合物中的油 (wt. %)	金属化合物 (wt. %)	金属 (ppm)	TEOST (毫克)
8	100	0	0	39.4
9	99.80	0.20	98.0	31.7
10	99.84	0.16	97.4	20.7
11	99.78	0.22	100.5	32.3
12	99.51	0.49	100.0	26.4

[0182] 在上述表 6 中,含有其它烃溶性金属化合物(样品 9-14)的基础油的氧化稳定性与样品 9-14 中使用的基础油(样品 8)的氧化稳定性相比较。样品 8-14 的基础油与前面样品 1-7 使用的基础油相类似。

[0183] 在这些实施例中,样品 9 使用了含有约 5.5wt. % 钛金属的三异十八烷酸根合 -0 2- 丙醇钛 IV(titanium IV 2-propanolato, tris iso-octadecanoato-0) 作为烃溶性钛化合物。样品 10 使用了含有约 5.8wt. % 钛金属的三新癸酸根合 -0 2,2- 二(2- 丙烯醇合甲基) 丁醇钛 IV(titanium IV 2,2(bis2-propeno-latomethyl)butanolato, tris neodecanoato-0) 作为烃溶性钛化合物。样品 11 使用了含有约 3.1wt. % 钛金属的三(二辛基)磷酸根合 -0 2- 丙醇钛 IV(titanium IV 2-propanolato, tris(dioctyl)phosphato-0) 作为烃溶性钛化合物。样品 12 使用了含有约 3.5wt. % 钛金属的三(十二烷基)苯磺酸根合 -0 2- 丙醇钛 IV(titanium IV 2-propanolato, tris(do-decyl)benzenesulfonato-0) 作为烃溶性钛化合物。样品 9-12 中的每一种钛化合物都来自 Kenrich Petrochemicals, Inc. of Bayonne, New Jersey。

[0184] 正如上述结果显示的那样,含有约 50 ~ 约 800ppm 钛金属的样品 2-14, 该钛金属以烃溶性钛化合物形式存在,明显优于不含烃溶性钛化合物的常规润滑油组合物。不含烃溶性钛化合物的样品 1 具有的 TEOST 结果是 39.4 毫克,而其它含钛样品(2-12)具有的 TEOST 结果是约 20 ~ 约 29.9 毫克。可以预期,含有约 50 ~ 约 800ppm 钛金属的配方组合物,该钛金属以烃溶性钛化合物形式存在,能够降低常规磷和硫抗磨剂的使用,从而改善车辆上污染控制设备的性能,同时具有类似或更好的抗氧化性能。

[0185]

实施例 5

[0186]

烃溶性钛化合物的减磨效果

[0187] 配制了十三种全配方润滑油组合物,并使用根据欧洲测试代码 IP-239 的四球磨损测试对比了组合物的磨损性能。每一种润滑油组合物含有一个常规 DI 包,其含量为润滑油组合物的 11wt. %。该 DI 包含有常规量的洗涤剂、分散剂、抗磨损添加剂、摩擦改进剂、消

泡剂和抗氧化剂。组合物中还含有约 0.1wt. % 的倾点下降剂、约 11.5wt. % 的烯烃共聚物粘度指数改进剂、约 62 ~ 63wt. % 的 150 溶剂中性油、约 14.5wt. % 的 600 溶剂中性油。样品 13 不含钛化合物, 样品 14-25 含钛化合物的量足以提供约 80 ~ 约 200ppm 钛金属。样品是在润滑油配方组合物中使用四球磨损测试, 在室温下, 以 1475rpm 使用 40 公斤运转 60 分钟。配方组合物和测试结果如下表所示。

[0188]

表 7

组分	样品 13	样品 14	样品 15	样品 16	样品 17	样品 18	样品 19	样品 20	样品 21	样品 22	样品 23	样品 24	样品 25
DI包	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Ti-TEN CEN	---	0.170	0.340	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ti-2-EHO	---	---	---	0.115	0.230	---	---	---	---	---	---	---	---
KR-TTS	---	---	---	---	---	0.183	0.336	---	---	---	---	---	---
LICA-01	---	---	---	---	---	---	---	0.173	0.346	---	---	---	---
KR-12	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.327	0.654	---	---
KR-9S	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.287	0.575
PPD	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
粘度指数改进剂	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
ESSO 150 溶剂中性油	62.90	62.73	62.56	62.78	62.67	62.72	62.53	62.73	62.55	62.57	62.25	62.61	62.32
ESSO 600 溶剂中性油	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ti (ppm)	0	87	167	100	196	91	176	105	205	101	198	102	202
四球磨损测试	0.65	0.42	0.46	0.47	0.46	0.37	0.44	0.34	0.40	0.44	0.42	0.48	0.37

[0189] 在上表中,使用如下说明:

[0190] Ti-TEN CEN 是得自 OM Group, Inc. of Newark, New Jersey 的新癸酸钛,含有约 6.7wt. % 钛金属。

[0191] Ti-2-EHO 是 2-乙基己醇钛 (titanium 2-ethylhexoxide), 含有约 8.7wt. % 钛金属。KR-TTS 是得自 Kenrich Petrochemicals, Inc. of Bayonne, New Jersey 的三异十八烷酸根合 -O 2-丙醇钛 IV (titanium IV 2-propanolato, trisiso-octadecanoato-0), 含有约 5.5% 钛金属。LICA-01 是得自 Kenrich Petrochemicals, Inc. 的三新癸酸根合 -O 2,2-二(2-丙烯醇合甲基)丁醇钛 IV (titanium IV 2,2(bis 2-propeno-latomethyl) butanolato, trisneodecanoato-0), 含有约 5.8% 钛金属。KR-12 是得自 Kenrich Petrochemicals, Inc. 的三(二辛基)磷酸根合 -O 2-丙醇钛 IV (titanium IV 2-propanolato, tris(dioctyl)phosphato-0), 含有约 3.1% 钛金属。KR-9S 是得自 Kenrich Petrochemicals, Inc. 的三(十二烷基)苯磺酸根合 -O 2-丙醇钛 IV (titanium IV 2-propanolato, tris(dodecyl)benzenesulfanato-0), 含有约 3.5% 钛金属。

[0192] PPD 是倾点降低剂。

[0193] 正如上述结果显示的那样, 含有约 80 ~ 约 200ppm 钛金属的样品 14-25, 该钛金属以烃溶性钛化合物形式存在, 明显优于不含钛金属的常规润滑油组合物。不含钛金属的样品 13 具有约 0.65 毫米的磨损伤疤直径, 而其它含有钛的样品具有约 0.35 ~ 约 0.47 毫米的磨损伤疤直径。可以预期, 含有约 50 ~ 约 500ppm 钛金属的配方组合物, 该钛金属以烃溶性钛化合物形式存在, 能够降低传统磷和硫抗磨剂的使用, 从而改善车辆上污染控制设备的性能, 同时具有相似或更好的抗磨性能。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] 专利权人不意图将任何所公开的实施方案奉献于公众, 并且就任可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。