



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1900243 B

(45) 授权公告日 2014.01.29

(21) 申请号 200610105594.8

(22) 申请日 2006.07.19

(30) 优先权数据

11/186,118 2005.07.20 US

(73) 专利权人 切夫里昂奥罗尼特有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 M·F·托拜厄斯 K·D·纳尔松

E·S·亚马古基 V·R·斯莫尔

(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 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C10M 137/10 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

审查员 由元

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

用于保护机车柴油发动机中银轴承的曲轴箱
润滑油组合物

(57) 摘要

本发明旨在提供一种用于保护机车柴油发动
机银轴承的曲轴箱润滑油组合物,包括 (A) 主要
量的润滑粘度油, (B) 银磨损保护添加剂组合物,
和 (C) 一或多种清净剂。本发明中银磨损保护添
加剂组合物包含由 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃
基胺盐与 (ii) 的烃基胺盐组成的混合物。

1. 一种用于机车柴油发动机的曲轴箱润滑油组合物,包括:
 - (A) 主要量的润滑粘度的油;
 - (B) 银磨损保护添加剂组合物,其包括 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物;和
 - (C) 一或多种低高碱性清净剂、中高碱性清净剂或超高碱性清净剂,其中低高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 1 且小于 20 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐,中高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 20 且小于 200 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐,超高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 200 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐。
2. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中基于润滑油组合物总重量,银磨损保护添加剂组合物 (B) 与一或多种清净剂 (C) 的比例在 0.01 : 10 重量%至 5 : 10 重量%范围内。
3. 权利要求 2 的润滑油组合物,其中基于润滑油组合物总重量,银磨损保护添加剂组合物 (B) 与一或多种清净剂 (C) 的比例在 0.05 : 10 重量%至 3 : 10 重量%范围内。
4. 权利要求 3 的润滑油组合物,其中基于润滑油组合物总重量,银磨损保护添加剂组合物 (B) 与一或多种清净剂 (C) 的比例在 0.1 : 10 重量%至 1 : 10 重量%范围内。
5. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中基于二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐总摩尔数,银磨损保护添加剂组合物的 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的比例在 80 : 20 摩尔%至 20 : 80 摩尔%范围内。
6. 权利要求 5 的润滑油组合物,其中 (B) 中基于二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐总摩尔数,银磨损保护添加剂组合物的 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的比例在 60 : 40 摩尔%至 40 : 60 摩尔%范围内。
7. 权利要求 6 的润滑油组合物,其中 (B) 中基于二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐总摩尔数,银磨损保护添加剂组合物的 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的比例为 50 : 50 摩尔%。
8. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐基本不含一硫代磷酸。
9. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯中的烷基基团可独立地是直链或支链烷基基团。
10. 权利要求 9 的润滑油组合物,其中二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯中的烷基基团是直链烷基基团。
11. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯中的烷基基团独立地有 3-40 个碳原子。
12. 权利要求 11 的润滑油组合物,其中二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯中的烷基基团独立地有 3-20 个碳原子。
13. 权利要求 12 的润滑油组合物,其中二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基基团独立地有 4-10 个碳原子。
14. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中烃基胺上的烃基是脂族基团。

15. 权利要求 14 的润滑油组合物,其中脂族基团是烷基或链烯基。
16. 权利要求 14 的润滑油组合物,其中烃基胺上的烷基或链烯基有 8-40 个碳原子。
17. 权利要求 16 的润滑油组合物,其中烃基胺上的烷基或链烯基有 12-20 个碳原子。
18. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐是一烃基胺盐、二烃基胺盐或三烃基胺盐,或其混合物。
19. 权利要求 18 的润滑油组合物,其中二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐是一烃基胺盐。
20. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯上的烷基是正己基,酸式磷酸烷基酯上的烷基是正丁基,并且烃基胺上的烃基是油基。
21. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中 (C) 中一或多种清净剂是中高碱性硫化金属清净剂和超高碱性硫化、碳酸化金属清净剂的混合物。
22. 权利要求 21 的润滑油组合物,其中金属是碱金属或碱土金属。
23. 权利要求 22 的润滑油组合物,其中金属是碱土金属。
24. 权利要求 23 的润滑油组合物,其中碱土金属是钙或镁。
25. 权利要求 21 的润滑油组合物,其中清净剂是中高碱性硫化烷基酚钙和超高碱性硫化、碳酸化烷基酚钙的混合物。
26. 权利要求 21 的润滑油组合物,其中润滑油组合物的总碱值在 5-30 的范围内。
27. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中基于总润滑油组合物计,总碱值在 15-25 的范围内。
28. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中润滑油组合物还包括一或多种选自分散剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂和腐蚀抑制剂的润滑油添加剂。
29. 权利要求 28 的润滑油组合物,其中润滑油组合物进一步包括一或多种分散剂。
30. 权利要求 29 的润滑油组合物,其中分散剂是无灰分散剂。
31. 权利要求 30 的润滑油组合物,其中无灰分散剂是琥珀酸酐衍生物。
32. 权利要求 1 的润滑油组合物,其中润滑油组合物通过了 EMD2-567C 发动机试验。
33. 一种润滑油浓缩物,包括:
 - (A) 90 重量% -10 重量%的润滑粘度的油;
 - (B) 10 重量% -90 重量%的 (a) 银磨损保护添加剂组合物和 (b) 一或多种清净剂,其中银磨损保护添加剂组合物包括 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物;和
 - (C) 一或多种低高碱性清净剂、中高碱性清净剂或超高碱性清净剂,其中低高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 1 且小于 20 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐,中高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 20 且小于 200 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐,超高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 200 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐。
34. 权利要求 33 的润滑油浓缩物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯上的烷基是正己基,酸式磷酸烷基酯上的烷基是正丁基,并且烃基胺上的烃基是油基。
35. 权利要求 33 的润滑油浓缩物,其中 (B) 中二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐基本不

含一硫代磷酸。

36. 权利要求 33 的润滑油浓缩物,其中润滑油浓缩物还包括一或多种选自分散剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂和腐蚀抑制剂的润滑油添加剂。

37. 权利要求 36 的润滑油浓缩物,其中润滑油浓缩物进一步包括一或多种分散剂。

38. 一种保护机车柴油发动机曲轴箱中银轴承的方法,包括使银轴承与权利要求 1 的润滑油组合物接触。

39. 一种保护机车柴油发动机曲轴箱中银轴承的方法,包括使银轴承与权利要求 20 的润滑油组合物接触。

40. 一种保护机车柴油发动机曲轴箱中银轴承的方法,包括使银轴承与权利要求 25 的润滑油组合物接触。

用于保护机车柴油发动机中银轴承的曲轴箱润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明旨在提供一种用于保护机车柴油发动机中银轴承的曲轴箱润滑油组合物，包括 (A) 主要量的润滑粘度油，(B) 银磨损保护添加剂组合物，和 (C) 一或多种的清净剂。本发明中银磨损保护添加剂组合物包含由 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐组成的混合物。

背景技术

[0002] 重型柴油发动机润滑油要求曲轴箱润滑油具有抗氧化稳定性并能限制发动机沉积物的形成。此外，这些曲轴箱润滑油必须还具有高碱度储备以中和燃料燃烧过程中形成的酸。

[0003] 在美国和其它国家使用的许多重型机车和船用柴油发动机还提出另一润滑问题。通常旧式重型柴油发动机均有表面镀银的发动机零件，例如银或镀银轴承。该镀银轴承提供改进的疲劳强度以及承载能力，同时润滑性和抗腐蚀性优于旧式滚针轴承。但是，这些镀银轴承与用于重型柴油发动机的润滑油中的许多常规添加剂不相容。而且，银或镀银轴承有一个特殊问题，因为许多能对表面有其它材料例如黄铜、铜、铅、青铜和铝的轴承进行有效保护的轴承保护添加剂如二烷基二硫代磷酸锌对银或镀银轴承有腐蚀性。

[0004] 过去，主要是用含氯化石蜡、长链脂肪酸和含硫化合物的润滑油来保护银。然而，含氯化物被认为有环境问题且高含硫量化合物有其它不良效果。因此，特别需要一种既没有上述缺点又能对银提供保护的润滑油。许多专利都公开了用于银保护的润滑油组合物，但它们都不能提供本发明润滑油组合物所看到的增强保护作用。

[0005] 英国专利 GB1415964 公开了一种添加剂组合物，该组合物使得掺入该组合物的润滑剂具有抗磨性，并且使得润滑剂不腐蚀银。该组合物包括 (A) 硫代磷酸三酯，和 (B) 正磷酸三酯或 (C) 有机碱的磷酸烃酯混合物。

[0006] 加拿大专利第 810120 号公开了一种润滑油组合物，其包括用碱土金属氧化物或氢氧化物中和硫化烷基酚盐与己和二氧化碳反应的曼尼希碱的混合物得到的反应产物。该专利提出所发明的润滑油组合物应能保护铁路机车柴油发动机的银轴承。

[0007] 美国专利第 2959546 号公开了使用甲醛和 / 或任何易分解产生游离甲醛的化合物来有效抑制由硫化和磷 - 硫化添加剂引起的银腐蚀，而不干扰这些含硫添加剂的抗氧化或其它理想性质。

[0008] 美国专利第 3267033 号公开了一种新型组合物，其包括约 1-3 重量份的油溶性脂肪酸，其脂肪基中有至少 12 个脂肪族碳原子，和约 1-3 重量份的部分酯化的磷酸叔脂族伯胺盐，其中酯基有从 1 到约 30 个脂肪族碳原子。该组合物赋予润滑剂所期望的摩擦性能。

[0009] 美国专利第 3649373 号公开了一种银钝化剂组合物，由对银惰性的载体和硫代氨基甲酸化合物组成。

[0010] 美国专利第 3775321 号公开了一种润滑油组合物，包括碱金属和碱土金属酚盐、氯化烃类组分、含硫化合物、萘胺和二胺组分，在同时有银和青铜的发动机部件中表现出改

进的抗磨性。

[0011] 美国专利第 4169799 号公开了一种润滑油组合物,包含一种含高碱性碱土金属的烷基酚盐和氯化硫化的硫化烷基酚组分的组合。

[0012] 美国专利第 4244827 号公开了由 1,2- 二醇或 1- 巯基 -2- 羟基化合物与 P_2S_5 反应产生的二 - 或三 - 硫代磷酸二酯混合物,作为优异的稳定剂用于润滑剂。

[0013] 美国专利第 4278553 号公开了一种含有银腐蚀抑制剂的铁路机车柴油发动机润滑油,该抑制剂包括浓度约 0.5-2.0 重量%的苯并三唑化合物。

[0014] 美国专利第 4285823 号公开了一种用于铁路机车柴油发动机润滑油的银腐蚀抑制剂,其包括 N- 烷基氨基甲基 -5- 氨基 -1H- 四唑。

[0015] 美国专利第 4575431 号公开了一种包括磷酸酯混合物的润滑油添加剂,所述磷酸酯基本不含一硫代磷酸酯,并且包括 (a) 二硫代磷酸氢二烷基酯;和 (b) 不含硫的磷酸二氢烷基酯混合物,所述组合物至少 50% 被具有 10-30 个碳原子烷基的烷基胺所中和。

[0016] 美国专利第 4717490 号公开了一种润滑油,包含 (1) 碱金属硼酸盐,(2) 油溶性硫化物,(3) 磷酸氢二烷基酯和 (4) 被中和的磷酸酯混合物,所述的磷酸酯基本不含一硫代磷酸酯,它们相互协同作用从而为润滑油提供优异的承载性能。

[0017] 美国专利第 4764296 号公开了一种用于铁路机车柴油发动机的润滑油组合物,其包括润滑油基础油、无灰分散剂、由高碱性碱土金属烷基酚盐与烷基磺酸盐化合物的混合物和最高达 60 个碳原子的多羟基化合物或最高达 60 个碳原子的多羟基化合物与氯化烃的混合物。

[0018] 美国专利第 4820431 号公开了一种在铁路机车柴油发动机中防止银磨损的润滑油组合物,其中配制品中没有氯化烃或其含量减少。该组合物包括银保护化合物,其选自 (1) C_1-C_{12} 多羟基醇的 C_8-C_{22} 脂肪酸酯或上述酯的混合物和 (2) 一种包括上述多羟基化合物 (1) 和氯化石蜡的混合物。

[0019] 美国专利第 5244591 号公开了一种为有银轴承部件内燃机设计的 TBN 为 10-30 的基本不含氯的润滑油组合物,通过在其中掺入某些不饱和脂族羧酸为所述轴承提供保护。

[0020] 美国专利第 5302304 号公开了一种在内燃机中保护银部件并抑制铜腐蚀的方法,和一种用于润滑油组合物的银 - 磨损和铜 - 磨损保护添加剂,所述润滑油组合物包括主要量的润滑粘度油和少量包括胺、甲酸与 C_5-C_{60} 羧酸反应产物的银 - 磨损和铜 - 磨损保护添加剂。

[0021] 美国专利申请序号 No. 10/463932 (公开号为 US2004/0259743A1) 公开了一种润滑油组合物,包含:(1) 一种抗磨添加剂包,包括 (a) 磷酸烷基酯及其胺盐;和 (b) 烷基取代二硫代磷酸与 α, β - 不饱和羰基化合物的亚烷基偶联加合物;(2) 一种抗氧化添加剂包,包含 (a) 烷基二苯胺;和 (b) 位阻酚;(3) 金属钝化剂;和 (4) 润滑粘度油。该发明还涉及该润滑油组合物的制备工艺及其在工业流体特别是液压流体中的应用。

[0022] 美国专利申请序号 No. 10/630,026 (公开号为 US2005/0026791A1) 提供一种油性润滑剂添加剂包,其包括至少一种一硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐。该美国专利申请的发明目的是提供一个添加剂包,其可用来配制用于汽油或柴油发动机的低硫、低灰和低磷含量的润滑油。

发明内容

[0023] 本发明旨在提供一种用于保护机车柴油发动机中银轴承的曲轴箱润滑油组合物，包括 (A) 主要量的润滑粘度油，(B) 银磨损保护添加剂组合物，和 (C) 一或多种清净剂。本发明的银磨损保护添加剂组合物包含 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物。

[0024] 具体地，本发明提供一种用于机车柴油发动机的曲轴箱润滑油组合物，包括：

[0025] (A) 主要量的润滑粘度油；

[0026] (B) 银磨损保护添加剂组合物，包括 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物。

[0027] (C) 一或多种清净剂。

[0028] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，(B) 中 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物与 (C) 中一或多种清净剂的比例优选在约 0.01:10 重量%至 5:10 重量%（基于润滑油组合物总重量计）范围。(B) 与 (C) 的比例优选在约 0.05:10 重量%至 3:10 重量%（基于润滑油组合物总重量计）范围。(B) 与 (C) 的比例更优选在约 0.1:10 重量%至 1:10 重量%（基于润滑油组合物总重量计）范围。

[0029] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，(B) 中 (i) 与 (ii) 的比例约在 80:20 摩尔%至约 20:80 摩尔%（基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计）范围。(B) 中 (i) 与 (ii) 的比例更优选在约 60:40 摩尔%至约 40:60 摩尔%（基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计）范围。(B) 中 (i) 与 (ii) 的比例最优选为约 50:50 摩尔%（基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计）。

[0030] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，用于制备烃基胺盐的二硫代磷酸二烷基酯基本不含一硫代磷酸酯。

[0031] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立地为直链或支链烷基。二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基优选是直链烷基。

[0032] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基优选独立有约 3-40 个碳原子。二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基更优选独立有约 3-20 个碳原子。二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基最优选独立有约 4-10 个碳原子。

[0033] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，用于制备烃基胺盐的烃基胺上的烃基优选有约 8-40 个碳原子。烃基胺上的烃基更优选有约 12-20 个碳原子。烃基优选是脂族基团。更优选该脂族基团是烷基或链烯基。最优选该烃基是链烯基。

[0034] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐是一烃基胺盐、二烃基胺盐或三烃基胺盐或其混合物。二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐优选是一烃基胺盐。

[0035] 上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂组合物中，最优选二硫代磷酸二烷基酯上的烷基是正己基，酸式磷酸烷基酯上的烷基是正丁基，且烃基胺上的烃基是油基 (oleyl)。

[0036] 上述润滑油组合物所用的一或多种清净剂 (C) 可以是中性、低碱性、中高碱性

或超高碱性金属清净剂之一或混合物,其可包括硫化金属清净剂。超高碱性硫化金属清净剂可以是超高碱性硫化、碳酸化金属清净剂。优选所述金属是碱金属或碱土金属。更优选所述金属是碱土金属,例如钙或镁。所述碱土金属最优选是钙。

[0037] 本发明润滑油组合物的总碱值在约 5-30 的范围。润滑油组合物的总碱值优选在约 15-25 范围。这是一个碱性或中和能力的量度,通过在上述润滑油组合物的银磨损保护添加剂中添加金属盐的清净剂来提供。该金属盐的作用是中和酸氧化产物,例如作为柴油发动机燃烧副产物出现的会污染柴油发动机润滑油的硫酸。可使用不同类型的清净剂,例如,高碱性硫化和 / 或碳酸化烷基酚盐、高碱性烷基水杨酸盐和高碱性烷基 / 烷芳基磺酸盐。在本发明的润滑油组合物中可以使用不同清净剂的混合物。这些清净剂很容易商购得到。

[0038] 本发明的润滑油组合物通过了 EMD2-567C “2-Holer” 发动机试验。

[0039] 上述润滑油组合物可以进一步包括一或多种选自分散剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂和腐蚀抑制剂的润滑油添加剂。优选上述润滑油组合物进一步包括一或多种分散剂。更优选该分散剂是无灰分散剂。最优选该无灰分散剂是琥珀酸酐衍生物。

[0040] 本发明的另一实施方案涉及一种润滑油浓缩物,包括:

[0041] (A) 约 90 重量% - 约 10 重量%的润滑粘度油;

[0042] (B) 约 10 重量% - 约 90 重量%的 (a) 银磨损保护添加剂组合物和 (b) 一或多种清净剂,其中银磨损保护添加剂组合物包括 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的混合物。

[0043] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合物中,(B) 中 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 一种酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的混合物 (a) 与一或多种清净剂 (b) 的比例优选在约 0.01:10 重量%至 5:10 重量% (基于润滑油浓缩物总重量计) 范围。(a) 和 (b) 的比例优选在约 0.05:10 重量%至约 3:10 重量% (基于润滑油浓缩物总重量计) 范围。(a) 和 (b) 的比例更优选在约 0.1:10 重量%至 1:10 重量% (基于润滑油浓缩物总重量计) 范围。

[0044] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合物中,(a) 中 (i) 与 (ii) 的比例在约 80:20 摩尔%至约 20:80 摩尔% (基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计) 范围。(a) 中 (i) 与 (ii) 的比例更优选在约 60:40 摩尔%至约 40:60 摩尔% (基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计) 范围。(a) 中 (i) 与 (ii) 的比例最优选为约 50:50 摩尔% (基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计)。

[0045] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合物中,用于制备烷基胺盐的二硫代磷酸二烷基酯基本不含一硫代磷酸酯。

[0046] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合物中,二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立为直链或支链烷基。二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基优选是直链烷基。

[0047] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合物中,优选二硫代磷酸二烷基酯和烷基磷酸上的烷基独立有约 3-40 个碳原子。更优选二硫代磷酸二烷基酯和烷基磷酸上的烷基独立有约 3-20 个碳原子。最优选二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立有约 4-10 个碳原子。

[0048] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合中,用于制备烷基胺盐的烷基胺上的烷基优选有约 8-40 个碳原子。烷基胺上的烷基更优选有约 12-20 个碳原子。所述烷基优选是脂族基团。更优选该脂族基团是烷基或链烯基。最优选该烷基是链烯基。

[0049] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合中所用二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐是一烷基胺盐、二烷基胺盐或三烷基胺盐或其混合物。优选二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐是一烷基胺盐。

[0050] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合中,最优选二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐上的烷基是正己基,酸式磷酸烷基酯上的烷基是正丁基,并且烷基胺上的烷基是油基。

[0051] 上述润滑油浓缩物的银磨损保护添加剂组合中所用一或多种清净剂 (b) 可以是低碱性、中高碱性或超高碱性金属清净剂的混合物,可以是硫化和 / 或碳酸化金属清净剂。金属优选是碱金属或碱土金属。更优选金属是碱土金属,例如钙或镁。碱土金属最优选是钙。

[0052] 上述润滑油组合可以进一步包括一或多种选自分散剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂和腐蚀抑制剂的润滑油添加剂。优选上述润滑油组合进一步包括一或多种分散剂。更优选分散剂是无灰分散剂。最优选无灰分散剂是琥珀酸酐衍生物。

[0053] 本发明另一实施方案涉及一种保护机车柴油发动机曲轴箱中银轴承的方法,该方法包括将银轴承与润滑油组合接触,所述润滑油组合包括:

[0054] (A) 主要量的润滑粘度油;

[0055] (B) 银磨损保护添加剂组合,其包括 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的混合物。

[0056] (C) 一或多种清净剂。

[0057] 上述方法的银磨损保护添加剂组合中,优选 (B) 中 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的混合物与 (C) 中一或多种清净剂的比例优选在约 0.01:10 重量%至 5:10 重量% (基于润滑油组合总重量计) 范围。(B) 与 (C) 的比例优选在约 0.05:10 重量%至 3:10 重量% (基于润滑油组合总重量计) 范围。(B) 与 (C) 的比例更优选在约 0.1:10 重量%至 1:10 重量% (基于润滑油组合总重量计) 范围。

[0058] 上述润滑方法的银磨损保护添加剂组合中,(B) 中 (i) 与 (ii) 的比例约在 80:20 摩尔%至约 20:80 摩尔% (基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计) 范围。(B) 中 (i) 与 (ii) 的比例更优选在约 60:40 摩尔%至约 40:60 摩尔% (基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计) 范围。(B) 中 (i) 与 (ii) 的比例最优选为约 50:50 摩尔% (基于 (i) 与 (ii) 的总摩尔数计)。

[0059] 上述方法的银磨损保护添加剂组合中,用于制备烷基胺盐的二硫代磷酸二烷基酯基本不含一硫代磷酸酯。

[0060] 上述方法的银磨损保护添加剂组合中,二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立为直链或支链烷基。优选二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基是直链烷基。

[0061] 上述方法的银磨损保护添加剂组合中,二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基优选独立有约 3-40 个碳原子。二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基

更优选独立有约 3-20 个碳原子。二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基最优选独立有约 4-10 个碳原子。

[0062] 上述方法的银磨损保护添加剂组合物中,用于制备烷基胺盐的烷基胺上的烷基优选有约 8-40 个碳原子。烷基胺上的烷基更优选有约 12-20 个碳原子。烷基优选是脂族基团。更优选该脂族基团是烷基或链烯基。最优选该烷基是链烯基。

[0063] 上述方法的银磨损保护添加剂组合物中,二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐是一烷基胺盐、二烷基胺盐或三烷基胺盐或其混合物。二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐优选是一烷基胺盐。

[0064] 上述方法的银磨损保护添加剂组合物中,最优选二硫代磷酸二烷基酯上的烷基是正己基,酸式磷酸烷基酯上的烷基是正丁基,且烷基胺上的烷基是油基。

[0065] 上述方法的润滑油组合物所用的一或多种清净剂 (C) 可以是中性、低高碱性、中高碱性或超高碱性金属清净剂之一或混合物,其可包括硫化金属清净剂。超高碱性硫化金属清净剂可以是超高碱性硫化、碳酸化金属清净剂。优选所述金属是碱金属或碱土金属。更优选所述金属是碱土金属,例如钙或镁。所述碱土金属最优选是钙。

[0066] 上述润滑油组合物可以进一步包括一或多种选自分散剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂和腐蚀抑制剂的润滑油添加剂。优选上述润滑油组合物进一步包括一或多种分散剂。更优选该分散剂是无灰分散剂。最优选该无灰分散剂是琥珀酸酐衍生物。

[0067] 本发明的另一实施方案是一种银表面保护组合物,包括:

[0068] (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的混合物。

[0069] 上述银表面保护组合物中,(i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的比例在约 80:20 摩尔%至约 20:80 摩尔%(基于二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的总摩尔数计)范围。(i) 二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的比例优选为约 50:50 摩尔%(基于二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐的总摩尔数计)。

[0070] 上述方法的银表面保护组合物中,优选二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立有约 3-40 个碳原子。更优选二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立有约 3-20 个碳原子。最优选二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯上的烷基独立有约 4-10 个碳原子。

[0071] 上述方法的银表面保护组合物中,用于制备烷基胺盐的烷基胺上的烷基优选有约 8-40 个碳原子。烷基胺上的烷基更优选有约 12-20 个碳原子。优选烷基是脂族基团。更优选该脂族基团是烷基或链烯基。最优选该烷基是链烯基。

[0072] 上述润滑油浓缩物的银表面保护组合物中,最优选所用二硫代磷酸二烷基酯上的烷基是正己基,酸式磷酸烷基酯上的烷基是正丁基,并且烷基胺上的烷基是油基。

[0073] 本发明的银表面保护组合物可还包括一种有机溶剂。有机溶剂优选自链烷醇、卤代烃、醚或酮。

[0074] 发明详述

[0075] 术语定义

[0076] 除非明确表达了相反的含义,本文所用的下列术语具有以下含义。

[0077] 本文所用术语“碱金属”意指元素周期表中第 I 族金属,例如钠、钾和锂。

[0078] 本文所用术语“碱土金属”意指元素周期表中第 II 族金属,例如钙和镁。

[0079] 本文所用术语“清净剂”意指设计用于分散油溶液中酸中和化合物的添加剂。它们通常是碱性的且能与燃料燃烧过程中形成的酸反应,如果这些酸不加抑制则会导致发动机部件的腐蚀。适用于本发明的清净剂例如是烷基磺酸、烷基酚以及曼尼希碱缩合产物的碱金属或碱土金属盐。这些清净剂可以被硫化和 / 或碳化。许多清净剂商购可得。

[0080] 本文所用术语“分散剂”意指使灰分和燃烧产物在油料主体中保持悬浮状态从而防止以油泥或漆膜形式沉积的添加剂。无灰分散剂的例子是琥珀酰亚胺和琥珀酸酯。许多分散剂可以商购可得。

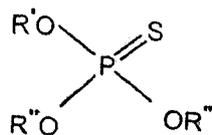
[0081] 本文所用术语“烃基胺”意指伯烃基胺、仲烃基胺或叔烃基胺。烃基意指由碳和氢组成的有机基团,可以是脂族烃基、脂环族烃基、芳族烃基或其混合物。优选烃基是脂族烃基。更优选该脂族烃基是烷基或链烯基。最优选烃基是链烯基。优选二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐是一烃基胺盐,其中脂族烷基有约 8-40 个碳原子。烃基胺可以是胺的混合物。常见的脂族烷基胺包括十五烷基胺、十八烷基胺和十六烷基胺等。最优选的是油胺。

[0082] 本文所用术语“机车柴油发动机油”意指用于铁路机车、海上拖船和固定动力设备中常见的中速柴油发动机机油。

[0083] 本文所用术语“高碱性”意指其中碱土金属当量数与有机部分当量数的比例大于 1 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐。低高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 1 且小于 20 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐,中高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 20 且小于 200 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐。超高碱性意指总碱值 (TBN) 大于 200 的碱土金属烷基酚盐、烷基水杨酸盐和烷基磺酸盐。

[0084] 本文所用术语“一硫代磷酸酯”意指具有下列通式的化合物:

[0085]



[0086] 其中 R'、R'' 和 R''' 独立地为氢、或有约 3-40 个碳原子的烷基。

[0087] 本文所用术语“银保护性”意指本发明润滑油组合物保护机车柴油发动机曲轴箱中银和镀银轴承免受该润滑油中用于清净和沉积控制的高碱性清净剂有害影响的能力。不受限于任何理论,相信本发明润滑油组合物中二硫代磷酸二烷基酯的烷基胺盐或链烯基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基胺盐或链烯基胺盐能在高碱性清净剂存在下为机车柴油发动机曲轴箱中的银和镀银轴承提供磨损保护。

[0088] 本文所用术语“总碱值”或“TBN”意指 1 克样品中相当于 KOH 毫克数的碱量。因此, TBN 值越高反映碱性产物越多,从而碱度就越高。

[0089] 除非另有说明,所有的百分比都是重量百分比。

[0090] 润滑油组合物

[0091] 已经发现,添加由 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐组成的混合物可以保护机车柴油发动机曲轴箱中的银和镀银轴承免受常规柴油

发动机润滑油所用高碱性清净剂引起的磨损。

[0092] 本发明润滑油组合物包括 (A) 主要量的润滑粘度油, (B) 银磨损保护添加剂组合物, 包括 (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物, 和 (C) 一或多种清净剂。银磨损保护添加剂可以任选地包括一或多种分散剂。本发明润滑油组合物可以通过如下文详述的将化合物简单调合或混合的方法来制备。这些化合物也可以和各种其它添加剂以适宜的比例进行预混形成浓缩物或添加剂包, 以便能调合出含所需浓度添加剂的润滑油组合物。

[0093] 润滑粘度油

[0094] 本文所用术语“润滑粘度油或基础油”意指具有润滑粘度的矿物油或合成油且优选用于内燃机曲轴箱的润滑油。曲轴箱润滑油的粘度通常为 -17.8°C 时约 1300 厘沱至 98.9°C 时约 22.7 厘沱。润滑油可以来自合成或天然资源。可在本发明中用作基础油的矿物油包括石蜡油、环烷油以及常用于润滑油组合物的其它油。合成油包括烃类合成油和合成酯类。适用的烃类合成油包括具有适宜粘度的 α -烯烃液体聚合物。特别适用的是氢化的液态 C_6 - C_{12} α -烯烃低聚物, 例如 1-癸烯三聚物。类似的, 可使用具有适宜粘度的烷基苯, 例如二月桂基苯。适用的合成酯包括一羧酸和多羧酸与一羟基链烷醇和多元醇的酯。典型的例子是己二酸二月桂酯、季戊四醇四己酸酯、己二酸二(2-乙基己基)酯和癸二酸二月桂酯等。也可以使用由一和二羧酸与一和二羟基链烷醇的混合物制得的混合酯。还可以使用烃油和合成油的调合油。例如, 将 10 重量% - 25 重量% 的加氢 1-癸烯三聚物与 75 重量% - 90 重量% 的 37.8°C 时粘度为 683 厘沱的矿物油调合可得到优异的基础油。在本发明的润滑油组合物中也可以使用费托法衍生的基础油。

[0095] 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐

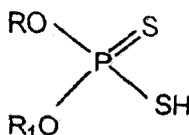
[0096] 在本发明润滑油组合物中, 二硫代磷酸二烷基酯烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯烃基胺盐的所需浓度通常在约 0.01 重量% - 约 5.0 重量% (基于本发明润滑油组合物总量计) 范围。优选二硫代磷酸二烷基酯烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯烃基胺盐在约 0.5 重量% - 约 3.0 重量% (基于本发明润滑油组合物总量计) 范围。最优选二硫代磷酸二烷基酯烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯烃基胺盐浓度在约 0.1 重量% - 约 1.0 重量% (基于本发明润滑油组合物总量计) 范围。

[0097] 用于银磨损保护添加剂组合物的二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐可以通过以下步骤来制备: (1) 首先制备所需的二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯的混合物, 然后制备该混合物的烃基胺盐, 或 (2) 分别制备二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐, 然后混合上述两种胺盐以获得各自所需比例。

[0098] 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐

[0099] 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐是具有下列通式的化合物的烷基胺或链烯基胺:

[0100]



[0101] 其中, R 和 R₁ 独立为有约 3-40 个碳原子的直链或支链烷基。优选 R 和 R₁ 是直链烷基。

[0102] 用于制备烃基胺盐的二硫代磷酸二烷基酯的例子包括二硫代磷酸氢二(2-乙基-1-己基)酯、二硫代磷酸氢二己酯、二硫代磷酸氢二异辛酯、二硫代磷酸氢二丙酯、二硫代磷酸氢二丁酯和二硫代磷酸氢二(4-甲基-2-戊基)酯。优选的二硫代磷酸是二硫代磷酸氢二己酯、二硫代磷酸氢二丁酯和二硫代磷酸氢二正己酯。最优选,用于制备本发明烃基胺盐的二硫代磷酸二烷基酯是二硫代磷酸氢二正己酯。

[0103] 可用伯烃基胺、仲烃基胺或叔烃基胺或其混合物来制备二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐。优选烃基是脂族烃基。更优选该脂族烃基是烷基或链烯基。最优选烃基是链烯基。优选二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐是一胺盐类,其中脂族烷基有约 8-40 个碳原子。烃基胺可以是胺混合物。常见的脂族烷基胺包括十五烷基胺、十八烷基胺、十六烷基胺及其类似物。最优选是油胺。

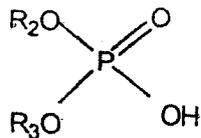
[0104] 制备二硫代磷酸二烷基酯及其烷基或链烯基胺盐的步骤为本领域公知。

[0105] 用来制备本发明润滑油组合物中所用烷基胺或链烯基胺盐的二硫代磷酸二烷基酯基本不含一硫代磷酸酯。

[0106] 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐

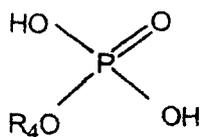
[0107] 本文所用的酸式磷酸盐的烃基胺盐意指磷酸一氢二烷基酯和磷酸二氢一烷基酯的混合物。上述化合物具有以下通式:

[0108]



[0109] 和

[0110]



[0111] 其中 R₂、R₃ 和 R₄ 独立地是具有约 3-40 个碳原子的直链或支链烷基。优选 R₂、R₃ 和 R₄ 是直链烷基。

[0112] 可用于制备本发明烃基胺盐的酸式磷酸烷基酯例如是磷酸二氢丙酯、磷酸氢二丙酯、磷酸二氢丁酯、磷酸氢二丁酯、磷酸二氢戊酯、磷酸氢二戊酯、磷酸二氢己酯、磷酸氢二己酯、磷酸二氢庚酯、磷酸氢二庚酯、磷酸二氢辛酯、磷酸氢二辛酯、磷酸二氢癸酯、和磷酸氢二癸酯等。优选是磷酸氢二丁酯和磷酸二氢丁酯的混合物。更优选是磷酸二氢丁酯。

[0113] 可用伯烃基胺、仲烃基胺或叔烃基胺或是其混合物来制备酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐。优选烃基是脂族烃基。脂族烃基更优选是烷基或链烯基。最优选烃基是链烯基。优选二硫代磷酸二烷基酯和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐是一胺盐,其中脂族烷基有约 8-40 个碳原子。烃基胺可以是胺混合物。脂族胺通常包括十五烷基胺、十八烷基胺和十六烷基胺等。最优选的是油胺。

[0114] 制备二硫代磷酸二烷基酯及其烷基或链烯基胺盐的步骤为本领域公知。

[0115] 清净剂

[0116] 清净剂在润滑油中用来中和酸氧化产物,例如在柴油燃料情况下中和硫酸,并用来控制沉积物。适用于本发明银磨损保护添加剂组合物的清净剂可以是中性或是低、中或超高碱性清净剂,或其混合物。清净剂可被硫化和 / 或碳酸化处理。低和中高碱性清净剂与超高碱性清净剂的比例通常约为 70:30 重量% -30:70 重量% (基于本发明银磨损保护添加剂组合物中的清净剂总重量计) 范围。优选低和中高碱性清净剂与超高碱性清净剂的比例约为 60:40 重量% -40:60 重量% (基于本发明银磨损保护添加剂组合物中的清净剂总重量计) 范围。更优选低和中高碱性清净剂与超高碱性清净剂的比例约为 50:50 重量% (基于本发明银磨损保护添加剂组合物中的清净剂总重量计)。

[0117] 本发明润滑油组合物中所用银磨损保护添加剂组合物与清净剂的比例约为 0.01:10 重量% -5:10 重量% (基于本发明润滑油组合物总重量计) 范围。优选本发明润滑油组合物中银磨损保护添加剂组合物与清净剂的比例约为 0.05:10 重量% -3:10 重量% (基于本发明润滑油组合物总重量计) 范围。更优选本发明润滑油组合物中银磨损保护添加剂组合物与清净剂的比例约为 0.1:10 重量% -1:10 重量% (基于本发明润滑油组合物总重量计) 范围。

[0118] 低和中高碱性金属清净剂

[0119] 低和中高碱性金属清净剂的实例是低或中高碱性的磺酸、水杨酸、羧酸或苯酚或者酚、醛与胺的曼尼希缩合产物。这些清净剂可以是或不是硫化的。这些清净剂可以是碱金属清净剂或碱土金属清净剂。优选是碱土金属清净剂且更优选是钙清净剂。这些清净剂的 TBN 大于 1 且小于 200,更优选清净剂是其中的金属是碱土金属且烷基有约 6-30 个碳原子的中高碱性硫化烷基酚盐。这些清净剂为本领域所熟知并商购可得。

[0120] 超高碱性清净剂

[0121] 可使用各种类型的高碱性材料,例如硫化 / 和或碳酸化酚盐、水杨酸盐和磺酸盐,这些都易于获得。超高碱性清净剂是碱土金属、优选为钙的盐类。这些清净剂的 TBN 大于 200。更优选超高碱性清净剂是其中的金属是碱土金属且烷基有约 6-30 个碳原子的超高碱性硫化、碳酸化烷基酚盐。这些清净剂很容易商购获得。

[0122] 其它添加剂

[0123] 本发明润滑油组合物除包含本发明的二硫代磷酸二烷基酯的烷基或链烯基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基或链烯基胺盐外,通常还可包含其它一些能赋予本发明润滑油组合物所需性能的添加剂。因此,润滑油可以包含一或多种添加剂,例如分散剂、氧化抑制剂、腐蚀抑制剂和用来对因温度而起变化的粘度进行调节的粘度指数改进剂。

[0124] 为使机车柴油发动机曲轴箱润滑油常用的润滑油组合物在提供所期望性能方面具有最佳的整体效果,润滑油包含有效量的上述各类添加剂的相容组合,以及本发明的二硫代磷酸二烷基酯的烷基或链烯基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烷基或链烯基胺盐以及足量用以提供所需中和能力的清净剂。

[0125] 分散剂

[0126] 本发明润滑油组合物任选含有无灰分散剂。无灰分散剂通常是由链烯基琥珀酸酐与胺反应所生成的含氮分散剂。这类分散剂得的实例是链烯基琥珀酰亚胺和琥珀酰胺。这

些分散剂可例如通过与硼或碳酸亚乙酯进行反应进行进一步改性。也可以使用由长链烷基取代羧酸与羟基化合物得到的酯基无灰分散剂。优选无灰分散剂衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐。这些分散剂商购可得。

[0127] 氧化抑制剂

[0128] 润滑油中使用抗氧剂是为了抑制润滑油在空气中自然发生老化或氧化的分解过程。这些氧化过程可以导致形成胶质、漆膜和油泥从而引起了酸度以及粘度的增加。适用抗氧剂的实例是位阻酚、烷基化和非烷基化芳香胺、磷酸烷基或芳基酯、硫代二羧酸酯、氨基甲酸或二硫代磷酸的盐。

[0129] 粘度指数改进剂

[0130] 将粘度指数改进剂加入到润滑油中以调节因温度而起变化的粘度。一些可商购的粘度指数改进剂实例有烯烃共聚物、聚丁烯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯基吡咯烷酮与甲基丙烯酸酯共聚物。

[0131] 腐蚀抑制剂

[0132] 润滑油中要包括腐蚀抑制剂来保护易损的金属表面。腐蚀抑制剂的用量通常很少,约为 0.02 重量% -1.0 重量%。腐蚀抑制剂本身应该不腐蚀银和镀银轴承,例如金属二硫代磷酸盐。可用的腐蚀抑制剂实例是 2,5-二巯基-1,3,5-三唑的衍生物,包括 2,5-二叔壬基二硫代-1,3,5-三唑。

[0133] 除了上述的材料,本发明润滑油组合物还可包含其它添加剂,例如倾点降低剂和抗沫剂。本文所述的各种添加材料或各类材料众所周知且易于商购或用已知方法或显见的改进方法来制备。

[0134] 在本发明中用作银腐蚀保护添加剂的二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物也可以用于保护银表面。更具体地说,本发明还有一个实施方案是一种银表面保护组合物包括:

[0135] (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的混合物。

[0136] 银表面保护组合物中, (i) 二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐与 (ii) 和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐的比例为约 80:20 摩尔% 至约 20:80 摩尔% (基于二硫代磷酸二烷基酯的烃基胺盐和酸式磷酸烷基酯的烃基胺盐总摩尔数计) 范围。(i) 与 (ii) 的比例更优选为 50:50 摩尔% (基于 (i) 和 (ii) 的总摩尔数计)。

[0137] 本发明银表面保护组合物可进一步包括一种有机溶剂。当使用有机溶剂时,优选该有机溶剂选自烷醇、卤化烃、烷基醚或烷基酮。烷醇可以是一元烷醇或二元烷醇。烷基醚可以是一烷基醚或二烷基醚。适宜有机溶剂的实例是乙醇、二噁烷、1,1,1-三氯乙烷和四氯化碳。

[0138] 另外,预计可用烃如石油胶质或石蜡油来替代上述实施方式中的有机溶剂。

[0139] 实施例

[0140] 实施例 1

[0141] 采用改进的银圆盘磨损和摩擦试验进行银磨损评价

[0142] 用改进的银圆盘磨损和摩擦试验(一种台架试验方法)来测定包括本发明银磨损添加剂组合物的润滑油组合物的抗磨损和摩擦性能。试验机是改进的 Fallex4 球试验机,

包括在有三个 0.64 厘米直径 × 1.59 毫米厚银圆盘的组件中放置一个直径为 1.27 厘米的 ANSI52100 等级的钢球, 银圆盘的品质与通用汽车有限公司电气机车部 (EMD) 制造的银销插轴承或铁路机车柴油发动机中所用的镀层相同。这些银圆盘以固定的三角形位置放在一个含油样的油浴中来测试其银抗磨损和摩擦性能。钢球放置在上面并与三个银圆盘接触。在试验运行过程中, 钢球旋转的同时通过杠杆臂施加适当重量的方法以规定的压力压向三个银圆盘。在 260°C 和 23Kg 工作负载条件下钢球以 300r/ 分钟转速旋转 30 分钟时间。

[0143] 通过用低倍显微镜检测银圆盘擦痕并用应变仪测定摩擦系数的方法来确定试验结果。磨损擦痕小于 2.2 毫米或更低通常表示具有合格的银磨损保护。同时还要求具有低摩擦系数。

[0144] 按下表 I 所述制备润滑油组合物配制品, 采用改进的银磨损和摩擦试验来评价本发明银磨损保护添加剂组合物。

[0145] 配制品 A-E 含有 TBN 大约为 114 的中高碱性硫化烷基酚钙盐 (其中烷基含有 12 个碳原子) 和含有 TBN 大约为 250 的超高碱性硫化的、碳酸化的烷基酚钙盐 (其中烷基含有 12 个碳原子)。配制品 A-E 还含有一种无灰分散剂、一种粘度指数改进剂和一种抗沫剂。加入基础油使配制品 A-E 各自达到 100%。配制品的 TBN 大约为 17。配制品 A-E 在下表 I 中有更详尽的描述。

[0146] 通过在本发明银磨损保护添加剂组合物中加用三个不同浓度的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和酸式磷酸丁酯油基胺盐来制备试验配制品 B-D。用含有 1.0 摩尔二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和 1.15 摩尔酸式磷酸丁酯油基胺盐的银磨损保护添加剂组合物来制备配制品 B-D。比较例配制品 E 只含有二硫代磷酸二正己酯油基胺盐。

[0147] 比较例配制品 A 既不含有本发明银磨损保护添加剂组合物所用的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和酸式磷酸丁酯油基胺盐的混合物, 也不单含二硫代磷酸二正己酯油基胺盐。将配制品 A 所获得的数据作为基准。

[0148] 表 I

[0149]

成分	配制品 (重量%)				
	比较例 配制品 A	试验 配制品 B	试验 配制品 C	试验 配制品 D	比较例 配制品 E
基础油	84.66	84.56	84.46	84.16	84.46
清净剂 中高碱性酚盐	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65
清净剂 超高碱性酚盐	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63
无灰分散剂	3.04	3.04	3.04	3.04	3.04
粘度指数改进剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硅型抗沫剂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
二硫代磷酸二正 己酯油基胺盐+ 酸式磷酸丁酯油 基胺盐	---	0.1	0.2	0.5	---
二硫代磷酸二正 己酯油基胺盐	---	---	---	---	0.2

[0150] 用改进的银圆盘磨损和摩擦试验得到的磨损擦痕数据和摩擦系数数据对本发明银磨损保护添加剂组合物的银磨损保护性能与只用二硫代磷酸二正己酯油基胺盐的情况进行比较。改进的银圆盘磨损和摩擦试验数据列于下表 II。

[0151] 表 II

[0152]

配制品	磨损擦痕 (μm)	摩擦系数
比较例配制品 A	2.22	0.1490
试验配制品 B	2.23	0.1523
试验配制品 C	2.09	0.1123
试验配制品 D	2.04	0.1200
比较例配制品 E	2.15	0.1528

[0153] 从表 II 中数据可以看出,本发明银磨损保护添加剂组合物用了浓度为 0.2 重量%和 0.5 重量%的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和酸式磷酸丁酯油基胺盐的试验配制品 C 和 D,相比于只使用了浓度为 0.2 重量%的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐的比较例配制品 E,在银磨损保护方面有了明显的改善。令人惊奇和意外的是,本发明银磨损保护添加剂组合物用了二硫代磷酸二正己酯油基胺盐与酸式磷酸丁酯油基胺盐混合物的试验配制品 C 与只用了二硫代磷酸二正己酯油基胺盐的比较例配制品 E 相比,其在同样 0.2 重量%浓度时性能表现要好很多。因为在台架试验中,配制品 E 未表现出银磨损保护性,因此未对其进行实施例 II 的发动机试验。

[0154] 实施例 II

[0155] 采用 BMD2-567C 发动机试验进行银磨损评价

[0156] 采用标准银轴承磨损试验 BMD2-567C 发动机试验,即用来评价镀银活塞销损坏率的俗称为“2-Holer 试验”来评价表 III 所列润滑油配制品的银磨损保护性能。

[0157] 2-Holer 试验大约持续了 35 小时,包括 9 小时 20 分钟的磨合期和 25 小时的耐久期。使用两个特意做了一些改进使的比例装有量产活塞销轴承的量产发动机更敏感的测试轴承(左右各一个)来进行试验,改进之处包括镶入式轴承上不用铅覆层并且测试轴承不用中心注油孔或油槽。这样制造的硬化钢活塞销表面直接对着清洁的成品轴承银表面,没有另加铅覆层轴承座所带来的好处或是油孔进料和分配槽所提供的对注油性能的改善。在 10 倍显微镜下观察轴承的银涂层情况,并根据 EMD 损坏缺失方法来计算。对于每个轴承来说,通过限值是最大缺失值为 40,有希望成为铁路机车发动机润滑油的候选油品要求一次试验中两个轴承均通过测试后才能进行全尺寸场地试验。

[0158] 按下表 III 所述制备润滑油组合物配制品 F-J,采用 EMD2-567C 发动机试验,评价本发明银磨损保护添加剂组合物。

[0159] 配制品 F-J 含有 TBN 大约为 114 的中高碱性硫化烷基酚钙盐(其中烷基含有 12 个碳原子)和含有 TBN 大约为 250 的超高碱性硫化、碳酸化烷基酚钙盐(其中烷基含有 12 个碳原子)。配制品 F-J 还含有一种无灰分散剂、一种粘度指数改进剂和一种抗沫剂。将基础油加入配制品 F-J 使其各个达到 100%。配制品的 TBN 大约为 17。配制品 F-J 在下表 III 中有更详尽的描述。

[0160] 比较例配制品 F 和 J 不含有本发明银磨损保护添加剂组合物所用的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和酸式磷酸丁酯油基胺盐。比较例配制品 F 和 J 用于比较。对只含有二硫代磷酸二正己酯油基胺盐的比较例配制品 E 进行改进的银圆盘磨损和摩擦试验,即台架试验,而没有用于 EMD2-567C 发动机试验,原因在于上表 II 中台架试验数据已经表明试验配制品 C 和 D 在银磨损保护方面显著好于比较例配制品 E。因此认为用比较例配制品 E 进行发动机试验没什么价值。

[0161] 通过在本发明银磨损保护添加剂组合物中加用两个不同浓度的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和酸式磷酸丁酯油基胺盐来制备试验配制品 G-I。将含有摩尔比为 50:50 的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和酸式磷酸丁酯油基胺盐的银磨损保护添加剂用来制备配制品 G-I。

[0162] 表 III

[0163]

成分	配制品 (重量%)				
	比较例配 制品 F	试验配制 品 G	试验配制 品 H	试验配制 品 I	比较例配 制品 J
基础油	84.93	84.92	84.93	84.56	84.67
清净剂 中高碱性酚盐	5.38	5.19	5.18	5.65	5.65
清净剂 超高碱性酚盐	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63
无灰分散剂	3.04	3.04	3.04	3.04	3.04
粘度指数改进剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硅基抗沫剂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
二硫代磷酸二正己 酯油基胺盐+ 酸式磷酸丁酯油基 胺盐	---	0.2	0.2	0.1	---

[0164] EMD2-567C 发动机试验结果列于下表 IV 中。

[0165] 表 IV

[0166]

配制品	活塞销轴承缺失值		通过/失败
	左	右	
比较例配制品 F	卡咬失效		失败
试验配制品 G	10.5	18.0	通过
试验配制品 H	12.0	13.5	通过
试验配制品 I	23.0	15.5	通过
比较例配制品 J	卡咬失效		失败

[0167] EMD2-567C 发动机试验数据表明含有本发明银磨损保护添加剂组合物的配制品 G-I 通过了测定银轴承保护性能的 EMD2-567C 发动机试验, 而本发明银磨损保护添加剂中不含用二硫代磷酸二正己酯油基胺盐和丁基酸磷酸酯油基胺盐的配制品 F 和 J 发生了卡咬失效。

[0168] 虽然, 本发明银磨损保护添加剂中用 0.1 重量%的二硫代磷酸二正己酯油基胺盐与酸式磷酸丁酯油基胺盐的混合物所得到的改进的银圆盘磨损和摩擦试验(台架试验)数据(列于上表 II 中)表明台架试验不能测定在 0.1 重量%低浓度下上述混合物的银磨损保护性能, 但上表 IV 所列出的 EMD2-567C 发动机试验数据清楚表明在 0.1 重量%浓度下上述混合物能有效作为银磨损保护添加剂。此浓度对于台架试验的测定来说是太低了, 这是因台架试验中所用的极端条件, 即短耐久时间和加速应力。

[0169] 一般来说, 在石油工业中, 台架试验经常被用作快速筛选工具以识别出能满足某

一特殊性能标准的化合物,且可以证明发动机试验或场地试验所需大量额外花费的合理性。台架试验还可帮助判断能在发动机试验中显示性能的浓度,但是从目前的情况来看,在台架试验中较低浓度下不能显示出的性能却在实际发动机试验中展示出良好的性能。发动机试验对于鉴别化合物是否具有商业发展前途来说是更为可靠的试验方法,并且实际上通过发动机试验是工业化的必要条件。