



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102300970 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200980155440. 1

代理人 孙爱

(22) 申请日 2009. 12. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

12/316, 893 2008. 12. 17 US

C10M 169/04 (2006. 01)

C10M 135/02 (2006. 01)

C10M 125/22 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 27

C10M 125/26 (2006. 01)

C10M 139/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/067433 2009. 12. 10

C10M 101/02 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02010/077756 EN 2010. 07. 08

(71) 申请人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 K·D·尼尔森 A·B·布法

W·M·克雷瑟 S·D·斯图特斯

J·A·麦克吉汉 W·梵达姆

R·E·彻尔派克

(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

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

公开了具有至多约 0.4wt. % 硫含量和按照 ASTM D874 测定的至多约 0.5wt. % 硫酸盐灰分含量的润滑油组合物, 该润滑油组合物包含 (a) 主要量的润滑粘度油; (b) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物, 该含硼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 600ppm 的硼; 和 (c) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物, 该含钼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 800ppm 的钼; 其中所述润滑油组合物具有约 5 : 1- 约 500 : 1 的硫与钼之比。

1. 一种具有至多约 0.4wt. % 硫含量和按照 ASTM D874 测定的至多约 0.5wt. % 硫酸盐灰分含量的润滑油组合物, 该润滑油组合物包含 (a) 主要量的润滑粘度油; (b) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物, 该含硼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 600ppm 的硼; 和 (c) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物, 该含钼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 800ppm 的钼; 其中所述润滑油组合物具有约 5 : 1- 约 500 : 1 的硫与钼之比。

2. 权利要求 1 的润滑油组合物, 其中所述润滑粘度油由矿物基础油构成。

3. 权利要求 1 或 2 的润滑油组合物, 其具有不大于约 500ppm 的硼。

4. 权利要求 1-3 的润滑油组合物, 其具有不大于约 500ppm 的钼。

5. 权利要求 1-3 的润滑油组合物, 其具有不大于约 100ppm 的钼。

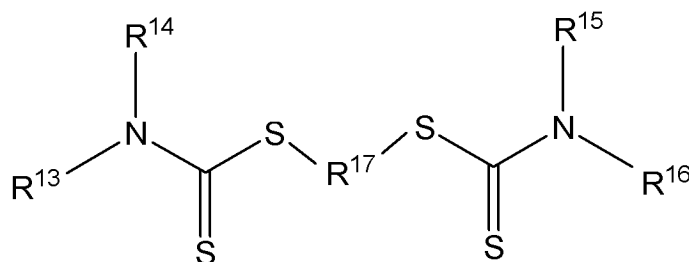
6. 权利要求 1 的润滑油组合物, 其具有不大于约 400ppm 的硼和不大于约 100ppm 的钼。

7. 权利要求 1-6 的润滑油组合物, 其具有约 15 : 1- 约 240 : 1 的硫与钼之比。

8. 权利要求 1-7 的润滑油组合物, 其具有约 20 : 1- 约 100 : 1 的硫与钼之比。

9. 权利要求 1-8 的润滑油组合物, 其中所述油溶性或分散的油稳定性钼化合物选自硫化或非硫化的钼聚异丁烯丁二酰亚胺络合物、二硫代氨基甲酸钼、分散的水合钼化合物、酸性钼化合物或它们的盐以及它们的混合物。

10. 权利要求 1-9 的润滑油组合物, 其中主要量的硫源于下式的双二硫代氨基甲酸酯:



其中 R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 相同或不同并且是具有 1-13 个碳原子的脂族烃基以及 R^{17} 是具有 1-8 个碳原子的亚烷基。

11. 权利要求 1-10 的润滑油组合物, 其具有按照 ASTM D874 测定的至多约 0.3wt. % 的硫酸盐灰分含量

12. 权利要求 1-11 的润滑油组合物, 其基本上不含磷。

13. 权利要求 1-12 的润滑油组合物, 其基本上不含二烷基二硫代磷酸锌。

14. 权利要求 1-13 的润滑油组合物, 其还含有选自金属清净剂、无灰分散剂、摩擦改性剂、极压剂、粘度指数改进剂和倾点抑制剂的至少一种添加剂。

15. 一种使内燃机工作的方法, 该方法包括用权利要求 1-14 的润滑油组合物使内燃机工作的步骤。

润滑油组合物

[0001] 发明背景

1. 技术领域

[0002] 本发明总体上涉及润滑油组合物。

[0003] 2. 相关技术描述

[0004] 配备在内燃机上以遵从排放法规的排气后处理装置已证明对用于发动机的燃料和润滑剂的燃烧副产物敏感。此外,某些类型的装置对下面物质中的一种或多种敏感:(1)来自润滑剂的磷,(2)来自燃料和润滑剂的硫,以及(3)由燃料和润滑剂的燃烧产生的硫酸盐灰分。为了确保不同类型的后处理装置的耐久性,正开发特殊的滑润剂,所述滑润剂的特征在相对低水平的例如硫、磷和硫酸盐灰分。

[0005] 美国专利申请公开 No. 20050043191 (“’ 191 申请”)公开了一种硫小于 2000ppm 并且不含锌和磷的润滑油组合物。’ 191 申请还公开了所述润滑油组合物具有最少 120ppm 硼和最少 80ppm 钼。’ 191 申请的表 1 中所示的每个实施例公开了灰分含量对于油 1、2 和 3 分别为 0.96、0.99 和 1.05。

[0006] 美国专利 No. 6,777,378 (“’ 378 专利”)公开了一种润滑油组合物,其含有 (a) 基础油;(b) 衍生自碱性含氮化合物、钼化合物和二硫化碳的含钼和硫的组合物;(c) 硼酸酯;以及 (d) 可选的含磷化合物,条件是该组合物的磷含量不超过约 0.10wt. %。’ 378 专利还公开了该润滑油组合物具有约 30ppm– 约 600ppm 硼含量和约 25ppm– 约 800ppm 钼含量。

[0007] 美国专利 No. 7,026,273 (“’ 273 专利”)公开了一种润滑油组合物,其含有主要量的润滑粘度油、次要量的含硼添加剂、清净剂添加剂组合和一种或多种共添加剂。’ 273 专利还公开了该润滑油组合物具有大于 150ppm 的硼含量、最多 1000ppm 的钼含量和小于 4000ppm 质量的硫。

[0008] EP 0737735 (“735 申请”)公开了一种润滑剂组合物,其通过将 (a) 含 Mo 摩擦调节剂;和 (b) 含 B 化合物与润滑剂基础油调合制得。735 申请还公开了该润滑油组合物具有大于 0.015wt % (150ppm) 的硼含量和 100ppm–2000ppm 的钼含量。

[0009] 需要开发在用于内燃机时表现出改善的磨损抑制的改进润滑油组合物。

[0010] 发明概述

[0011] 根据本发明的一个实施方案,提供了具有至多约 0.4wt. % 硫含量和按照 ASTM D874 测定的至多约 0.5wt. % 硫酸盐灰分含量的润滑油组合物,该润滑油组合物包含 (a) 主要量的润滑粘度油;(b) 至少一种油溶性或分散的油稳定性 (dispersed oil-stable) 含硼化合物,该含硼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 600ppm 的硼;和 (c) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物,该含钼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 800ppm 的钼;其中所述润滑油组合物具有约 5 : 1– 约 500 : 1 的硫与钼之比。

[0012] 根据本发明的第二实施方案,提供了使内燃机工作的方法,该方法包括用润滑油组合物使内燃机工作,所述润滑油组合物具有至多约 0.4wt. % 硫含量和按照 ASTM D874 测定的至多约 0.5wt. % 硫酸盐灰分含量,并且包含 (a) 主要量的润滑粘度油;(b) 至少一种

油溶性或分散的油稳定性含硼化合物,该含硼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 600ppm 的硼;和 (c) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物,该含钼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 800ppm 的钼;其中所述润滑油组合物具有约 5 : 1- 约 500 : 1 的硫与钼之比。

[0013] 根据本发明的第三实施方案,提供了用润滑油组合物润滑的内燃机,所述润滑油组合物具有至多约 0.4wt. % 硫含量和按照 ASTM D874 测定的至多约 0.5wt. % 硫酸盐灰分含量,并且包含 (a) 主要量的润滑粘度油;(b) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物,该含硼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 600ppm 的硼;和 (c) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物,该含钼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 800ppm 的钼;其中所述润滑油组合物具有约 5 : 1- 约 500 : 1 的硫与钼之比。

[0014] 本发明的低灰分润滑油组合物在用于内燃机时有利地提供了高的磨损抑制并同时采用相对低水平的硼和钼。此外,用本发明的低灰分润滑油组合物可获得高的磨损抑制并同时还采用相对低水平的(或基本上无)任何磷和锌含量。

[0015] 优选实施方案的详细描述

[0016] 本发明涉及润滑油组合物,该润滑油组合物具有至多约 0.4wt. % 硫含量和按照 ASTM D874 测定的至多约 0.5wt. % 硫酸盐灰分含量并且含有至少 (a) 主要量的润滑粘度油;和 (b) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物,该含硼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 600ppm 的硼;以及 (c) 至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物,该含钼化合物具有基于所述组合物的总质量计不大于约 800ppm 的钼;其中所述润滑油组合物具有约 5 : 1- 约 500 : 1 的硫与钼之比。在一个实施方案中,本发明的润滑油组合物具有至多约 0.3wt. % 的硫含量,和 / 或按照 ASTM D874 测定的至多约 0.4wt. % 的硫酸盐灰分含量。本发明的润滑油组合物中硫、硼、钼或磷的量按照 ASTM D4951 进行测量。

[0017] 用于本发明润滑油组合物的润滑粘度油(也称作基础油)典型地以主要量,例如基于该组合物总重量大于 50wt. %,优选大于约 70wt. %,更优选约 80- 约 99.5wt. %,最优选约 80- 约 98wt. % 的量存在。本文所使用的表述“基础油”应该理解为是指作为润滑剂组分的基础料或基础料调合物,其由单一制造商按照相同规格生产(不依赖于进料来源或制造商的地点);满足相同制造商的规格;并且由唯一配方(formula)、产品识别码或这两者加以识别。用于本文的基础油可以是任何目前已知或后来发现的用于就任何和所有这类应用配制润滑油组合物的润滑粘度基础油,所述应用例如发动机油,船用气缸油,功能液如液压油、齿轮油、传动油等。例如,所述基础油可用于配制任何和所有这类应用例如客车发动机油、重型柴油机油和天然气发动机油所用的润滑油组合物。另外,用于本文的基础油可任选含有粘度指数改进剂,例如聚合甲基丙烯酸烷基酯;烯属共聚物如乙烯-丙烯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物;以及它们的类似物和混合物。

[0018] 如本领域技术人员可容易地意识到的,基础油的粘度取决于应用。因此,用于本文的基础油的粘度可通常为在 100 摄氏度(°C)下约 2- 约 2000 厘沱(cSt)。通常地,用作机油的基础油可单独地具有在 100°C 下约 2cSt- 约 30cSt,优选约 3cSt- 约 16cSt,最优选约 4cSt- 约 12cSt 的运动粘度范围,并且可取决于所需的最终用途和成品油中产生所需机油等级的添加剂而进行选择或调合,所述等级例如 SAE 粘度等级为 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、

10W-50、15W、15W-20、15W-30 或 15W-40 的润滑油组合物。用作齿轮油的油可具有在 100℃ 下约 2cSt- 约 2000cSt 的粘度。

[0019] 基础料可以使用包括但不限于蒸馏、溶剂精制、氢处理、低聚、酯化和再精制的各种不同方法进行制造。精制料应该基本上不含通过制造、污染或先前使用引入的物质。本发明润滑油组合物的基础油可以是任何天然或合成的润滑基础油。合适的烃合成油包括但不限于由乙烯聚合或由 1- 烯烃聚合以提供例如聚 α 烯烃或 PAO 油的聚合物制备的油, 或者由使用一氧化碳和氢气的烃合成方法例如按费 - 托方法所制备的油。例如, 合适的基础油是包含很少 (如果有的话) 的重馏分; 例如很少 (如果有的话) 的在 100℃ 下粘度为 20cSt 以上的润滑油馏分的基础油。

[0020] 基础油可以衍生自天然润滑油、合成润滑油或它们的混合物。合适的基础油包括通过合成蜡和散蜡 (slack wax) 异构化获得的基础料, 以及通过使粗产物的芳族和极性组分加氢裂化 (而不是溶剂抽提) 产生的加氢裂化基础料。合适的基础油包括如在 API 出版物 1509, 第 14 版, Addendum I, Dec. 1998 所定义的所有 API 类别即 I、II、III、IV 和 V 中的那些基础油。IV 类基础油是聚 α - 烯烃 (PAO)。V 类基础油包括在 I、II、III 或 IV 类以外的所有其它基础油。虽然 II、III 和 IV 类基础油优选用于本发明, 但是这些基础油可以通过将 I、II、III、IV 和 V 类基础料或基础油中的一种或多种合并进行制备。

[0021] 有用的天然油包括矿物润滑油例如液体石油, 溶剂处理的或酸处理的链烷属、环烷属或混合链烷属 - 环烷属型的矿物润滑油, 衍生自煤或页岩的油, 动物油, 植物油 (例如油菜籽油、蓖麻油和精制猪油) 等。

[0022] 有用的合成润滑油包括但不限于烃油和卤素取代的烃油, 例如聚合和互聚的烯烃如聚丁烯、聚丙烯、丙烯 - 异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚 (1- 己烯)、聚 (1- 辛烯)、聚 (1- 癸烯) 以及它们的类似物和混合物; 烷基苯如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二 (2- 乙基己基) - 苯等; 聚苯如联苯、三联苯、烷基化的聚苯等; 烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫醚以及它们的衍生物、类似物和同系物等。

[0023] 其它有用的合成润滑油包括但不限于通过使小于 5 个碳原子的烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯以及它们的混合物进行聚合制备的油。制备这类聚合物油的方法对于本领域技术人员而言是公知的。

[0024] 另外的有用合成烃油包括具有适当粘度的 α 烯烃液体聚合物。特别有用的合成烃油是 C_6 - C_{12} α 烯烃的氢化液体低聚物, 例如 1- 癸烯三聚体。

[0025] 另一类有用的合成润滑油包括但不限于其中末端羟基通过例如酯化或醚化加以改性的环氧烷聚合物, 即其均聚物、共聚物和衍生物。这些油例示为通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制备的油, 聚氧亚烷基聚合物的烷基和苯基醚 (例如具有 1,000 平均分子量的甲基聚丙二醇醚, 具有 500-1000 分子量的聚乙二醇的二苯基醚, 具有 1,000-1,500 分子量的聚丙二醇的二乙基醚, 等等) 或者它们的单 - 和多羧酸酯例如乙酸酯、混合的 C_3 - C_8 脂肪酸酯、或四甘醇的 C_{13} 含氧酸二酯。

[0026] 又一类有用的合成润滑油包括但不限于二羧酸与各种醇的酯, 所述二羧酸例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等, 所述醇例如丁醇、己醇、十二烷基醇、2- 乙基己醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇等。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、

癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己基酯、癸二酸二辛基酯、壬二酸二异辛基酯、壬二酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二癸基酯、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯、由使1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯等。

[0027] 用作合成油的酯还包括但不限于由具有约5-约12个碳原子的羧酸与醇例如甲醇、乙醇等,多元醇和多元醇醚例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等制备的那些酯。

[0028] 硅基油例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基-硅氧烷油和硅酸酯油,构成另一类有用的合成润滑油。这些的具体实例包括但不限于硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四(2-乙基己基)酯、硅酸四-(4-甲基-己基)酯、硅酸四(对叔丁基苯基)酯、己基-(4-甲基-2-戊氧基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷、聚(甲基苯基)硅氧烷等。还另外其它有用的合成润滑油包括但不限于含有磷的酸的液体酯例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸烷膦酸(phosphonic acid)的二乙基酯等,聚合四氢呋喃等等。

[0029] 润滑油可以衍生自未精制油、精制油和再精制油,可以是天然、合成或上文公开的这些类型中任意两种或更多种的混合物。未精制油是直接由天然或合成来源(例如煤、页岩或焦油砂沥青)而不进一步纯化或处理获得的那些。未精制油的实例包括但不限于直接由干馏操作获得的页岩油,直接由蒸馏获得的石油或直接由酯化工艺获得的酯油,然后它们中每一种在不进一步处理的情况下使用。精制油除了它们在一个或多个纯化步骤中进一步处理以改善一种或多种性能外与未精制油类似。这些纯化技术对于本领域技术人员是已知的,包括例如溶剂提取、二次蒸馏、酸或碱提取、过滤、渗滤、加氢处理、脱蜡等。再精制油通过将使用过的油按类似于用于获得精制油的那些方法进行处理来获得。这类再精制油还称作再生油或再加工油并且经常通过涉及除去废添加剂和油分解(breakdown)产物的技术进行另外处理。

[0030] 衍生自蜡加氢异构化的润滑油基础料还可以单独使用或与上述天然和/或合成的基础料组合使用。这种蜡异构物通过将天然或合成的蜡或它们的混合物在加氢异构化催化剂上加氢异构化产生。

[0031] 天然蜡典型地是通过矿物油的溶剂脱蜡回收的散蜡;合成蜡典型地是通过费-托方法产生的蜡。

[0032] 油溶性或分散的油稳定性含硼化合物

[0033] 用于本发明润滑油组合物的至少一种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物的代表性实例包括硼酸化的分散剂;硼酸化的摩擦改性剂;分散的碱金属或混合碱金属或碱土金属硼酸盐,硼酸化的环氧化物,硼酸酯,硼酸化的脂肪胺,硼酸化的酰胺,硼酸化的磺酸酯等,以及它们的混合物。

[0034] 硼酸化的分散剂的实例包括但不限于硼酸化的无灰分散剂例如硼酸化的聚链烯基琥珀酸酐;硼酸化的聚亚烷基丁二酸酐不含氮衍生物;硼酸化的碱性氮化合物,该碱性氮化合物选自琥珀酰亚胺、羧酸酰胺、烃基单胺、烃基多胺、曼尼奇碱、膦酰胺、硫代膦酰胺(thiophosphonamide)和磷酰胺,噻唑例如2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、巯基苯并噻唑和它们的衍生物,三唑例如烷基三唑和苯并三唑,包含具有一个或多个另外极性官能团(包括胺、酰胺、亚胺、酰亚胺、羟基、羧基等)的羧酸酯的共聚物,例如通过使长链烷基丙烯酸酯

或甲基丙烯酸酯与具有上述官能团的单体共聚制备的产物；以及它们的类似物和混合物。优选硼酸化的分散剂是硼的丁二酰亚胺衍生物例如硼酸化的聚异丁烯丁二酰亚胺。

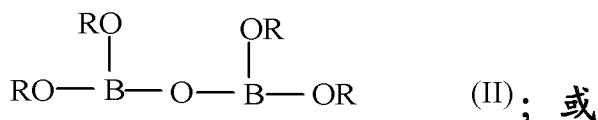
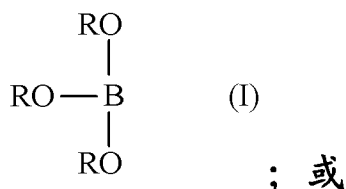
[0035] 硼酸化的摩擦改性剂的实例包括但不限于硼酸化的脂肪环氧化物, 硼酸化的烷氧基化脂肪胺, 硼酸化的甘油酯以及它们的类似物和混合物。

[0036] 水合的颗粒状碱金属硼酸盐是本领域中公知的并且可商购。水合的颗粒状碱金属硼酸盐和制造方法的代表性实例包括公开于例如美国专利 No. 3, 313, 727 ; 3, 819, 521 ; 3, 853, 772 ; 3, 907, 601 ; 3, 997, 454 ; 4, 089, 790 ; 6, 737, 387 和 6, 534, 450 中的那些, 通过引用将它们的内容并入本文。水合碱金属硼酸盐可由下式表示: $M_2O \cdot mB_2O_3 \cdot nH_2O$ 其中 M 是原子序数为约 11- 约 19 的碱金属, 例如钠和钾; m 是约 2.5- 约 4.5 的数 (整数和分数); 并且 n 是约 1.0- 约 4.8 的数。优选的是水合硼酸钠。水合硼酸盐颗粒通常具有小于约 1 微米的平均粒径。

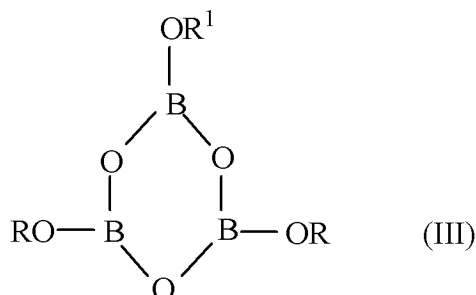
[0037] 硼酸化的环氧化物的实例包括由一种或多种硼化合物与至少一种环氧化物的反应产物获得的硼酸化的环氧化物。合适的硼化合物包括氧化硼, 氧化硼水合物, 三氧化硼, 三氟化硼, 三溴化硼, 三氯化硼, 硼的酸例如烷基硼酸、硼酸、四硼酸和偏硼酸, 硼酰胺和硼酸的各种酯。环氧化物通常是具有约 8- 约 30 个碳原子、优选约 10- 约 24 个碳原子和更优选约 12- 约 20 个碳原子的脂族环氧化物。合适的脂族环氧化物包括环氧十二烷、环氧十六烷以及它们的类似物和混合物。还可以使用环氧化物的混合物, 例如具有约 14- 约 16 个碳原子或约 14- 约 18 个碳原子的环氧化物的商业混合物。硼酸化的环氧化物通常知晓和描述于例如美国专利 No. 4, 584, 115。

[0038] 硼酸酯的实例包括通过使一种或多种上文公开的硼化合物与一种或多种具有适当亲油性的醇反应获得的那些硼酸酯。典型地, 所述醇可含有 6- 约 30 个碳, 优选 8- 约 24 个碳原子。制备这类硼酸酯的方法在本领域是公知的。所述硼酸酯还可以是硼酸化的磷脂。硼酸酯的代表性实例包括具有式 I-III 给出的结构的那些:

[0039]



[0040]



[0041] 其中每个R独立地是C₁-C₁₂直链或支链烷基并且R¹是氢或C₁-C₁₂直链或支链烷基。

[0042] 硼酸化的脂肪胺的实例包括通过使一种或多种上文公开的硼化合物与一种或多种脂肪胺例如具有约 14- 约 18 个碳原子的胺反应获得的硼酸化的脂肪胺。硼酸化的脂肪胺可以通过使胺与硼化合物在约 50- 约 300℃、优选约 100- 约 250℃ 的温度下并且以约 3 : 1- 约 1 : 3 的胺当量与硼化合物当量之比反应进行制备。

[0043] 硼酸化的酰胺的实例包括由具有 8- 约 22 个碳原子的线性或支链的饱和或不饱和一价脂族酸、脲 (urea) 和聚亚烷基多胺与硼酸化合物的反应产物获得的硼酸化的酰胺以及它们的类似物和混合物。

[0044] 硼酸化的磺酸盐的实例包括通过如下获得的硼酸化的碱土金属磺酸盐:(a) 在烃溶剂存在下使(i) 油溶性磺酸或碱土磺酸盐或它们的混合物中的至少一种;(ii) 至少一种碱土金属源;(iii) 至少一种硼源,和(iv) 相对于硼源为0至小于10摩尔%的除硼源外的过碱性酸反应;以及(b) 将(a) 的反应产物加热到高于烃溶剂的蒸馏温度的温度以从反应中蒸馏出烃溶剂和水。合适的硼酸化的碱土金属磺酸盐包括公开于例如美国专利申请公开No. 20070123437中的那些,通过引用将该美国专利申请公开的内容并入本文。

[0045] 本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 600ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物提供的硼。在一个实施方案中,本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 500ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物提供的硼。在另一个实施方案中,本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 400ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物提供的硼。在又一个实施方案中,本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 200ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物提供的硼。在再一个实施方案中,本发明的润滑油组合物可基本上不含任何硼内容物。在另一个实施方案中,本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计约 40ppm 至不大于约 600ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含硼化合物提供的硼。

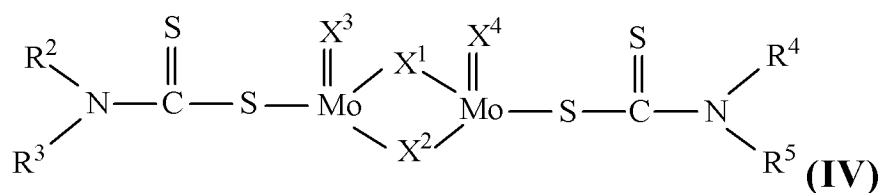
[0046] 油溶性或分散的油稳定性含钼化合物

[0047] 用于本发明润滑油组合物的至少一种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物的代表性实例包括二硫代氨基甲酸钼;二硫代磷酸钼;分散的水合钼化合物;酸性钼化合物或酸性钼化合物的盐;含钼络合物以及它们的类似物和混合物。

[0048] 分散的水合钼化合物的实例包括分散的水合多钼酸盐、分散的水合多钼酸碱金属盐以及它们的类似物和混合物。合适的分散的水合多钼酸盐包括公开于例如美国专利申请公开 No. 20050070445 的那些, 通过引用将该美国专利申请公开的内容并入本文。

[0049] 合适的钼二硫代氨基甲酸盐类包括可用作润滑油的添加剂的任何二硫代氨基甲酸钼。用于本文的一类二硫代氨基甲酸钼由式 IV 表示：

[0050]



[0051] 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地是氢或烃基, 烃基以举例方式包括烷基、烯基、芳基、

环烷基和环烯基,并且 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自独立地是硫或氧。

[0052] 合适的烷基包括但不限于甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,异戊基,仲戊基,新戊基,叔戊基,己基,仲己基,庚基,仲庚基,辛基,2-乙基己基,仲辛基,壬基,仲壬基,癸基,仲癸基,十一烷基,仲十一烷基,十二烷基,仲十二烷基,十三烷基,异十三烷基,仲十三烷基,十四烷基,仲十四烷基,十六烷基,仲十六烷基,硬脂基,二十烷基,二十二烷基,二十四烷基,三十烷基,2-丁基辛基,2-丁基癸基,2-己基辛基,2-己基癸基,2-辛基癸基,2-己基十二烷基,2-辛基十二烷基,2-癸基十四烷基,2-十二烷基十六烷基,2-十六烷基十八烷基,2-十四烷基十八烷基,单甲基支链异硬脂基等。

[0053] 合适的烯基包括但不限于乙烯基,烯丙基,丙烯基,丁烯基,异丁烯基,戊烯基,异戊烯基,己烯基,庚烯基,辛烯基,壬烯基,癸烯基,十一碳烯基,十二碳烯基,十四碳烯基,油基等。

[0054] 合适的芳基包括但不限于,苯基,甲苯基,二甲苯基,异丙苯基,均三甲苯基,苄基,苯乙基,苯乙烯基,肉桂基,二苯甲基,三苯甲基,乙基苯基,丙基苯基,丁基苯基,戊基苯基,己基苯基,庚基苯基,辛基苯基,壬基苯基,癸基苯基,十一烷基苯基,十二烷基苯基,联苯,苄基苯基,苯乙烯化的苯基,对异丙苯基苯基, α -萘基, β -萘基等。

[0055] 合适的环烷基和环烯基包括但不限于环戊基,环己基,环庚基,甲基环戊基,甲基环己基,甲基环庚基,环戊烯基,环己烯基,环庚烯基,甲基环戊烯基,甲基环己烯基,甲基环庚烯基等。

[0056] 在这些基团中,烷基或烯基优选作为式 IV 中的 R^2 至 R^5 。优选地,式 IV 中的 R 基团是相同的基团。

[0057] 在式 IV 中, X^1 至 X^4 独立地选自硫或氧原子,所有 X^1 至 X^4 可以是硫原子或氧原子,或者硫原子和氧原子的混合。考虑到兼顾减摩作用和腐蚀性,硫原子/氧原子摩尔比(数目之比)应该特别优选为约 1/3-约 3/1。

[0058] 式 IV 的油溶性或分散的油稳定性钼化合物中的一些可商购。例如,其中 X^1 和 X^2 为 O、 X^3 和 X^4 为 S 以及其中 R^2 - R^5 为 $C_{13}H_{27}$ 脂族烃基并且钼处于氧化态 V 的产品以商标 Molyvan 807 和 Molyvan 822 作为抗氧化剂和减摩添加剂由 R. T. Vanderbilt Company Inc. (Norwalk, Conn. USA) 销售。这些钼化合物可以通过美国专利 No. 3,356,702 中描述的方法进行制备,其中将 MoO_3 通过溶解在碱金属氢氧化物溶液中、加入酸进行中和并接着加入仲胺和二硫化碳而转化为可溶性钼酸盐。在另一方面,其中 X^1 至 X^4 为 O 或 S 的式 I 的钼化合物可以通过本领域已知的许多方法例如美国专利 No. 4,098,705 和 5,631,213 进行制备。

[0059] 通常,式 IV 表示的硫化二硫代氨基甲酸氧钼可通过使三氧化钼或钼酸盐与碱金属硫化物或碱金属氢硫化物反应、随后向反应混合物加入二硫化碳和仲胺并且使所得混合物在适当(adequate)温度下反应进行制备。为制备不对称的硫化二硫代氨基甲酸氧钼,在上述过程中使用具有不同烃基的仲胺或者使用两种或更多种不同的仲胺是足够的。对称的硫化二硫代氨基甲酸氧钼也可按类似方式进行制备,但是使用仅仅一种仲胺。

[0060] 合适的二硫代氨基甲酸钼化合物的实例包括但不限于,硫化二乙基二硫代氨基甲酸钼,硫化二丙基二硫代氨基甲酸钼,硫化二丁基二硫代氨基甲酸钼,硫化二戊基二硫代氨基甲酸钼,硫化二己基二硫代氨基甲酸钼,硫化二辛基二硫代氨基甲酸钼,硫化二癸基二硫

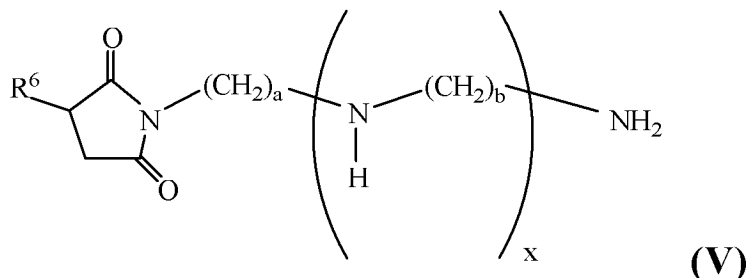
代氨基甲酸铈, 硫化双十二烷基二硫代氨基甲酸铈, 硫化双十三烷基二硫代氨基甲酸铈, 硫化二(丁基苯基)二硫代氨基甲酸铈, 硫化二(壬基苯基)二硫代氨基甲酸铈, 硫化二乙基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二丙基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二丁基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二戊基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二己基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二辛基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二癸基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化双十二烷基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化双十三烷基二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二(丁基苯基)二硫代氨基甲酸氧铈, 硫化二(壬基苯基)二硫代氨基甲酸氧铈, 在它们所有当中烷基可以是直链或支链, 以及它们的类似物或混合物。

[0061] 合适的二硫代磷酸铈包括可用作润滑油的添加剂的任何二硫代磷酸铈。合适的二硫代磷酸铈的实例包括二烷基或二芳基二硫代磷酸铈例如二异丙基二硫代磷酸铈, 铈二(2-乙基己基)二硫代磷酸铈, 二(壬基苯基)二硫代磷酸铈以及它们的类似物和混合物。

[0062] 含铈络合物的特征可通常在于含有碱性氮化合物的铈络合物或铈/硫络合物。本身所用的含铈/氮的络合物是本领域中公知的并且是铈酸和油溶碱性含氮化合物的络合物。通常, 含铈/氮的络合物可在络合步骤期间用包含极性助剂的有机溶剂制得, 用于制备这类络合物的工序描述于例如美国专利 No. 4, 259, 194 ; 4, 259, 195 ; 4, 261, 843 ; 4, 263, 152 ; 4, 265, 773 ; 4, 283, 295 ; 4, 285, 822 ; 4, 369, 119 ; 4, 370, 246 ; 4, 394, 279 ; 4, 402, 840 ; 和 6, 962, 896 以及美国专利申请公开 No. 2005/0209111。如这些参考文献中所示, 含铈/氮的络合物还可是硫化的。

[0063] 在另一个实施方案中, 铈酸化的丁二酰亚胺络合物可通过包括以下步骤的方法制备 : (a) 使式 V 的多胺的烷基或烯基丁二酰亚胺与烯属不饱和羧酸或其酸酐反应 :

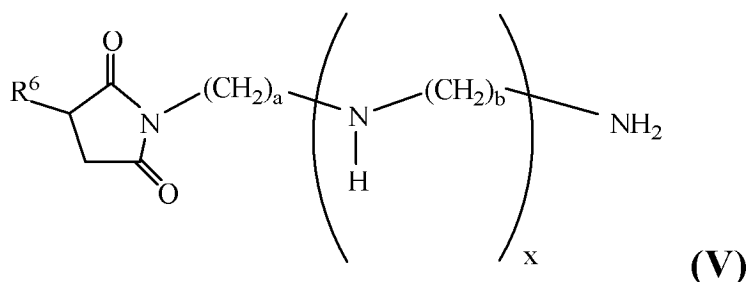
[0064]



[0065] 其中 R^6 是约 C_{12} -约 C_{30} 的烷基或烯基 ; a 和 b 独立地为 2 或 3, 以及 x 为 0-10, 优选 1-6 和更优选 2-5 ; 和 (b) 使步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物与酸性铈化合物反应, 其例如如 2008 年 6 月 30 日提交的美国专利申请序列 No. 12/215, 723 中所公开, 通过引用将该美国专利申请的内容并入本文。在一个实施方案中, R^6 取代基具有约 167-约 419 和优选约 223-约 279 的数均分子量。在另一个实施方案中, R^6 是约 C_{12} -约 C_{24} 烷基或烯基 ; a 和 b 各自为 2 ; 以及 x 为 2-5。

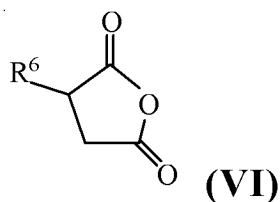
[0066] 在步骤 (a) 中, 使式 V 的丁二酰亚胺与烯属不饱和羧酸反应 :

[0067]



[0068] 其中 R^6 , a , b 和 x 的定义同上。式 V 的起始丁二酰亚胺可通过使式 VI 的酸酐与多胺反应获得：

[0069]



[0070] 其中 R^6 的定义同上。式 VI 的酸酐或者商购自例如 Sigma Aldrich Corporation (St. Louis, Mo., U. S. A.) 这样的来源, 或者可通过本领域公知的任何方法进行制备。

[0071] 适合用来制备式 V 的丁二酰亚胺的多胺是多亚烷基多胺, 包括多亚烷基二胺。这类多亚烷基多胺典型地包含约 2- 约 12 个氮原子和约 2-24 个碳原子。特别合适的多亚烷基多胺是具有式 $H_2N-(R^7NH)_c-H$ 的多亚烷基多胺, 其中 R^7 是具有 2 或 3 个碳原子的直链或支链亚烷基且 c 为 1-9。合适的多亚烷基多胺的代表性实例包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和它们的混合物。最优选地, 多亚烷基多胺是四亚乙基五胺。

[0072] 许多适用于本发明的多胺可商购或者可通过本领域公知的方法来制备。例如, 制备胺的方法和它们的反应详见 Sidgewick 的“氮的有机化学 (The Organic Chemistry of Nitrogen)”, Clarendon Press, Oxford, 1966; Noller 的“有机化合物的化学 (Chemistry of Organic Compounds)”, Saunders, Philadelphia, 第二版, 1957; 和 Kirk-Othmer 的“化学技术大全 (Encyclopedia of Chemical Technology)”, 第 2 版, 特别是第 2 卷, 99-116)。

[0073] 通常, 式 VI 的酸酐在约 130- 约 220°C 和优选约 145- 约 175°C 的温度下与多胺进行反应。反应可在惰性气氛例如氮气或氩气下进行。基于反应混合物总重量计, 反应中所用的式 VI 酸酐的量可为约 30- 约 95wt% 和优选约 40- 约 60wt%。

[0074] 合适的烯属不饱和羧酸或它们的酸酐包括烯属不饱和单羧酸或它们的酸酐、烯属不饱和二羧酸或它们的酸酐以及它们的类似物和混合物。有用的单羧酸或它们的酸酐包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的类似物和混合物。有用的烯属不饱和二羧酸或其酸酐包括但不限于富马酸、马来酸酐、甲基富马酸、柠康酸、柠康酸酐、衣康酸、衣康酸酐以及它们的类似物和混合物。优选的烯属不饱和羧酸或其酸酐是马来酸酐或其衍生物。这种或类似酸酐键合到丁二酰亚胺起始化合物上以提供羧酸官能团。式 V 的丁二酰亚胺用烯属不饱和羧酸或其酸酐处理有利地允许足够量的钼化合物纳入配合物中。

[0075] 通常, 将烯属不饱和羧酸或其酸酐在约 50- 约 100°C 范围的温度下加热至熔融状态, 然后与式 V 的丁二酰亚胺混合。烯属不饱和羧酸或其酸酐与式 V 的丁二酰亚胺的摩尔比可宽范围地变动, 例如在约 0.1 : 1- 约 2 : 1 的范围变动。在一个实施方案中, 烯属不

饱和羧酸或其酸酐与式 V 的丁二酰亚胺的装料摩尔比为约 0.9 : 1- 约 1.05 : 1。

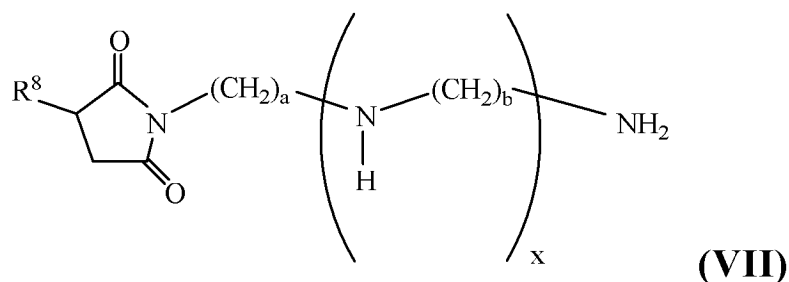
[0076] 用来制备本发明钼酸化丁二酰亚胺络合物的钼化合物是酸性钼化合物或酸性钼化合物的盐。通常,这些钼化合物是六价的。合适的钼化合物的代表性实例可以是上文讨论的任何酸性钼化合物。特别优选的是三氧化钼。

[0077] 在步骤 (b) 中,在具有或不具有稀释剂的情况下将步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物与酸性钼化合物的混合物制成混合物。视需要,使用稀释剂来提供适于搅拌的粘度。合适的稀释剂是润滑油和仅含碳和氢的液体化合物。如果需要,还可向反应混合物中加入氢氧化铵来提供钼酸铵溶液。

[0078] 通常,将反应混合物在低于或等于约 100°C 和优选约 80- 约 100°C 的温度下加热直至钼充分反应。该步骤的反应时间典型地为约 15 分钟- 约 5 小时和优选约 1- 约 2 小时。钼化合物与步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物的摩尔比约为 0.1 : 1-2 : 1, 优选约 0.5 : 1- 约 1.5 : 1 和最优选为约 1 : 1。钼化合物与步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物反应之后可通过将反应混合物加热到高于约 100°C 和优选约 120- 约 160°C 的温度来移出任何存在的水。

[0079] 在另一个实施方案中,钼酸化的丁二酰亚胺络合物可通过包括以下步骤的方法制备:(a) 使式 VII 的多胺的丁二酰亚胺与烯属不饱和羧酸或其酸酐反应:

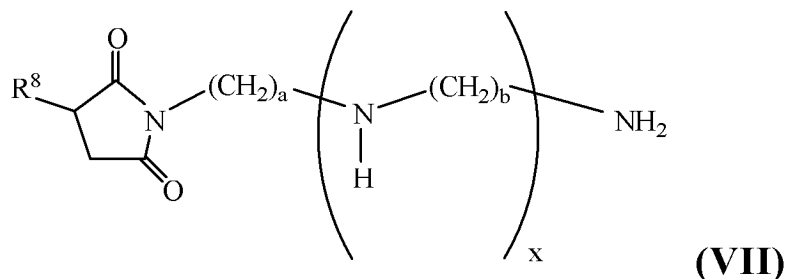
[0080]



[0081] 其中 R^8 是具有约 500- 约 5,000 的数均分子量, 优选约 700- 约 2,500 的数均分子量和更优选约 710- 约 1,100 的数均分子量的烃基; a 和 b 独立地为 2 或 3; x 为 0-10, 优选 1-6 和更优选 2-5, 烯属不饱和羧酸或其酸酐与式 VII 的丁二酰亚胺的装料摩尔比为约 0.9 : 1- 约 1.05 : 1。和 (b) 使步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物与酸性钼化合物反应, 其例如如 2008 年 6 月 30 日提交的美国专利申请序列 No. 12/215, 739 中所公开, 通过引用将该美国专利申请的内容并入本文。在一个实施方案中, R^8 是烷基或烯基。在另一个实施方案中, R^8 是聚烯基。优选的聚烯基是聚异丁烯基。

[0082] 在步骤 (a) 中, 使式 VII 的丁二酰亚胺与烯属不饱和羧酸以烯属不饱和羧酸或其酸酐与式 I 的丁二酰亚胺的装料摩尔比为约 0.9 : 1- 约 1.05 : 1 进行反应:

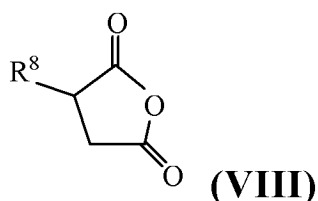
[0083]



[0084] 其中 R^8 , a, b 和 x 的定义同上。式 VII 的起始丁二酰亚胺可通过使式 VIII 的酸酐

与多胺反应获得：

[0085]



[0086] 其中 R^8 的定义同上。式 VIII 的酸酐或者商购自例如 Sigma Aldrich Corporation (St. Louis, Mo., U. S. A.) 这样的来源, 或者可通过本领域公知的任何方法进行制备。

[0087] 适合用来制备式 VII 的丁二酰亚胺的多胺可以是上文关于制备式 V 的丁二酰亚胺所公开的多胺。优选地, 多亚烷基多胺是四亚乙基五胺。

[0088] 通常, 式 VIII 的酸酐在约 130–约 220°C 和优选约 145–约 175°C 的温度下与多胺进行反应。反应可在惰性气氛例如氮气或氩气下进行。基于反应混合物总重量计, 反应中所用的式 VIII 酸酐的量可为约 30–约 95wt% 和优选约 40–约 60wt%。

[0089] 合适的烯属不饱和羧酸或它们的酸酐可以是上文关于使用式 V 的丁二酰亚胺制备钼酸化丁二酰亚胺络合物所公开的任何烯属不饱和羧酸或它们的酸酐。优选的烯属不饱和羧酸或其酸酐是马来酸酐或其衍生物。

[0090] 通常, 将烯属不饱和羧酸或其酸酐在约 50–约 100°C 范围的温度下加热至熔融状态, 然后与式 VII 的丁二酰亚胺混合。

[0091] 用来制备钼酸化丁二酰亚胺络合物的钼化合物可以是上文关于使用式 V 的丁二酰亚胺制备钼酸化丁二酰亚胺络合物所公开的任何钼化合物。特别优选的是三氧化钼。

[0092] 在步骤 (b) 中, 在具有或不具有稀释剂的情况下将步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物与酸性钼化合物的混合物制成混合物。视需要, 使用稀释剂来提供易于搅拌的合适粘度。合适的稀释剂是润滑油和仅含碳和氢的液体化合物。如果需要, 还可向反应混合物中加入氢氧化铵来提供钼酸铵溶液。

[0093] 通常, 将反应混合物在低于或等于约 100°C 和优选约 80–约 100°C 的温度下加热直至钼充分反应。该步骤的反应时间典型地为约 15 分钟–约 5 小时和优选约 1–约 2 小时。钼化合物与步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物的摩尔比为约 0.1 : 1–约 2 : 1, 优选约 0.5 : 1–约 1.5 : 1 和最优选为约 1 : 1。钼化合物与步骤 (a) 的丁二酰亚胺产物反应之后可通过将反应混合物加热到高于约 100°C 和优选约 120–约 160°C 的温度来移出任何存在的水。

[0094] 本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 800ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物提供的钼。在一个实施方案中, 本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 500ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物提供的钼。在另一个实施方案中, 本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 300ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物提供的钼。在又一个实施方案中, 本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 150ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物提供的钼。在再一个实施方案中, 本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计不大于约 100ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物提供的钼。在另一个实施方案

中,本发明的润滑油组合物可含有基于该组合物的总质量计约 45ppm 至不大于约 800ppm 的由一种或多种油溶性或分散的油稳定性含钼化合物提供的钼。

[0095] 本发明的润滑油组合物中可存在使得该润滑油组合物具有约 5 : 1- 约 500 : 1 的硫与钼之比的油溶性或分散的油稳定性含钼化合物。在另一个实施方案中,润滑油组合物具有约 15 : 1- 约 240 : 1 的硫与钼之比。在另一个实施方案中,润滑油组合物具有约 20 : 1- 约 100 : 1 的硫与钼之比。

[0096] 本发明的润滑油组合物可具有至多约 0.4wt. % 和优选至多约 0.3wt. % 的硫含量。硫含量可源于单质硫或含硫化合物。硫或含硫化合物可以有意地加入到润滑油组合物中,或者其可以存在于润滑油组合物的基础油中或一种或多种添加剂中。在一个实施方案中,润滑油组合物中主要量(即大于 50 % 的量)的硫源于活性硫化合物。“活性硫”是指具有抗磨活性和优选抗腐蚀活性的硫化合物。含硫化合物可以是无机硫化合物或有机硫化合物。含硫化合物可以是含有一个或多个以下基团的化合物:胺磺酰基,胺磺基(sulfenamoyl),次磺酸基(sulfeno),硫桥(sulfido),胺亚磺酰基(sulfinamoyl),亚磺酸基(sulfino),亚磺酰基,磺基,二氢磺基(sulfonio),磺酰,磺酰二氧基,硫酸根,硫代(thio),氨基硫羰基,硫代羰基,硫代羰基氨基,硫羧基,硫氰基,硫醛基,硫羰基,硫酮,硫醚,硫酯等。硫还可以存在于在链或环中含有碳原子和硫原子(以及可选的其它杂原子例如氧或氮)的杂基团或化合物。优选的含硫化合物包括二烷基硫化物和多硫化物例如烷基或烯基硫化物和多硫化物,硫化的脂肪酸或其酯,无灰二硫代磷酸酯,环状有机基硫化合物,聚异丁基硫代硫酮化合物,无灰二硫代氨基甲酸酯及其混合物。

[0097] 二烷基硫化物或多硫化物的实例包括式 VIII 表示的化合物:

[0098] $R^9-S_b-R^{10}$ (VIII)

[0099] 其中 R^9 和 R^{10} 相同或不同并且表示 C_1-C_{20} 烷基、烯基或环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷基芳基,或 C_7-C_{20} 芳基烷基;和 b 是 1-7 的整数。当 R^9 和 R^{10} 中的每一个是烷基时,所述化合物称为烷基硫化物。式 VIII 中 R^9 和 R^{10} 表示的基团的实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔-丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十二烷基,环己基,苯基,萘基,甲苯基,二甲苯基,苄基和苯乙基。

[0100] 制备芳族和烷基硫化物的一种方法包括氯代烃与无机硫化物缩合,其中使来自两个分子中每一个的氯原子被置换,并且使来自每个分子的自由价连接到二价硫原子。通常,该反应在单质硫存在下进行。

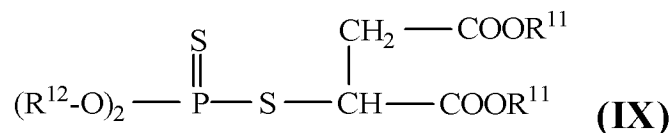
[0101] 烯基硫化物的实例描述于例如美国专利 No. 2,446,072 中。这些硫化物可通过在通常为酸盐形式的锌或类似金属存在下使含有 3-12 个碳原子的烯属烃与单质硫相互反应进行制备。烯基硫化物的代表性实例包括 6,6'-二硫代双(5-甲基-4-壬烯),2-丁烯基一硫化物和二硫化物,2-甲基-2-丁烯基一硫化物和二硫化物等。

[0102] 硫化的脂肪酸或其酯可通过使例如硫、一氯化硫和 / 或二氯化硫与不饱和脂肪酸或其酯在升高的温度下反应进行制备。合适的脂肪酸包括 C_8-C_{24} 不饱和脂肪酸例如棕榈油酸,油酸,蓖麻油酸,岩芹酸,异油酸,亚油酸,亚麻酸,桐酸,十八碳-9,11,13-三烯-4-酮酸,十八碳四烯酸(paranaric acid),6-十八碳炔酸,顺式 9-二十碳烯酸,花生四烯酸,鲸蜡烯酸等。还有用的是混合不饱和脂肪酸,例如动物脂肪和植物油,如妥尔油,亚麻子油,橄榄油,蓖麻油,花生油,菜油,鱼油,鲸油等。合适的脂肪酸酯包括前述脂肪酸的 C_1-C_{20} 烷基

酯。示例性的脂肪酯包括妥尔油脂肪酸十二烷基酯,油酸甲酯,油酸乙酯,油酸十二烷基酯,油酸鲸蜡基酯,亚油酸鲸蜡基酯,蓖麻油酸十二烷基酯,亚油酸油基酯,硬脂酸油基酯,烷基甘油酯等。

[0103] 用于本文的一类合适的无灰二硫代磷酸酯包括式 IX 的那些:

[0104]



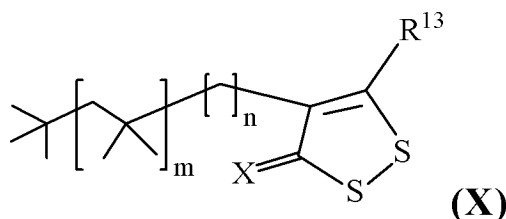
[0105] 其中 R^{11} 和 R^{12} 独立地是具有 3-8 个碳原子的烷基 (可作为 **VANLUBE**[®] 7611M 商购自 R. T. Vanderbilt Co., Inc.)。

[0106] 用于本文的另一类合适的无灰二硫代磷酸酯包括羧酸的二硫代磷酸酯例如作为 **IRGALUBE**[®] 63 商购自 Ciba Geigy Corp. 的那些。

[0107] 用于本文的又一类合适的无灰二硫代磷酸酯包括三苯基硫代磷酸酯例如作为 **IRGALUBE**[®] TPPT 商购自 Ciba Geigy Corp. 的那些。

[0108] 合适的聚异丁基硫代硫酮化合物包括式 X 表示的那些化合物:

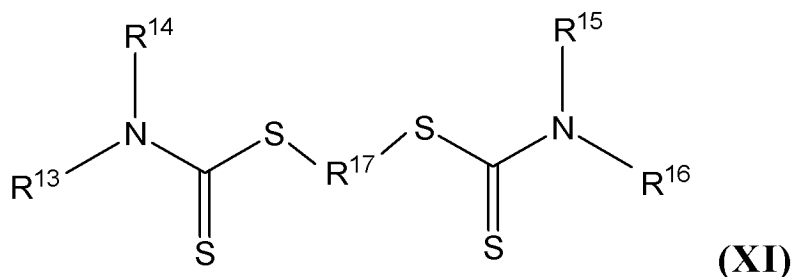
[0109]



[0110] 其中 R^{13} 是氢或甲基;X 是硫或氧;m 是 1-9 的整数;n 是 0 或 1,并且当 n 是 0 时则 R^{13} 是甲基,以及当 n 是 1 时则 R^{13} 是氢。这些聚异丁基硫代硫酮化合物的实例公开于例如美国专利申请公开 No. 20050153850 中,通过引用将该美国专利申请公开的内容并入本文。

[0111] 在优选的实施方案中,用于本发明润滑油组合物的硫化合物是式 XI 的双二硫代氨基甲酸酯化合物:

[0112]



[0113] 其中 R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 相同或不同并且是具有 1-13 个碳原子的脂族烃基以及 R^{17} 是具有 1-8 个碳原子的亚烷基。式 XI 的双二硫代氨基甲酸酯是已知化合物并且描述于美国专利 No. 4,648,985 中,将通过引用并入本文。具有 1-13 个碳原子的脂族烃基可以是具有 1-13 个碳原子的支链或直链烷基。用于本文的优选双二硫代氨基甲酸酯化合物是以商标 **Vanlube**[®] 7723(R. T. Vanderbilt Co., Inc.) 商购的亚甲基双(二丁基二硫代氨基甲酸酯)。

[0114] 本发明的润滑油组合物可基本上不含任何磷。在一个实施方案中,本发明的润滑油组合物基本上不含任何二烷基二硫代磷酸锌。

[0115] 本发明的润滑油组合物还可以含有用于提供辅助功能的其它常规添加剂以产生这些添加剂分散或溶解于其中的成品润滑油组合物。例如,可将润滑油组合物与以下物质调合:抗氧化剂、抗磨损剂、清净剂例如金属清净剂、防锈剂、去混浊剂、破乳剂、金属钝化剂、摩擦改性剂、倾点抑制剂、消泡剂、共溶剂、包相容剂(package compatibiliser)、腐蚀抑制剂、无灰分散剂、染料、极压剂以及它们的类似物和混合物。各种添加剂均为已知且可商购。可通过一般调合方法使用这些添加剂或它们的类似化合物制备本发明的润滑油组合物。

[0116] 抗氧化剂的实例包括但不限于胺属(aminic)型抗氧剂例如二苯胺、苯基- α -萘基胺、N,N-二(烷基苯基)胺和烷基化苯二胺,酚类抗氧剂例如BHT、空间位阻酚型烷基酚如2,6-二叔丁基酚、2,6-二叔丁基对甲酚和2,6-二叔丁基-4-(2-辛基-3-丙酰)苯酚和它们的混合物。

[0117] 无灰分散剂的实例包括但不限于聚亚烷基丁二酸酐;聚亚烷基丁二酸酐的不含氮衍生物;选自丁二酰亚胺、羧酸酰胺、羟基单胺、羟基多胺、曼尼希碱、脲酰胺和磷酰胺的碱性氮化合物;三唑如烷基三唑和苯并三唑;包含具有一个或多个另外极性官能团(包括胺、酰胺、亚胺、酰亚胺、羟基、羧基等)的羧酸酯的共聚物,例如通过使丙烯酸或甲基丙烯酸长链烷基酯与具有上述官能团的单体共聚制备的产物;和类似物及它们的混合物。

[0118] 锈抑制剂的实例包括但不限于非离子型聚氧化烯试剂,例如聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯辛基硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇单油酸酯和聚乙二醇单油酸酯;硬脂酸和其它脂肪酸;二元羧酸;金属皂;脂肪酸胺盐;重质磺酸的金属盐;多元醇的偏羧酸酯;磷酸酯;(短链)烯基丁二酸;它们的偏酯和它们的含氮衍生物;合成烷芳基磺酸盐如二壬基萘磺酸金属盐;和类似物及它们的混合物。

[0119] 摩擦改性剂的实例包括但不限于烷氧基化脂肪胺;脂肪亚磷酸酯,脂肪环氧化物,脂肪胺,脂肪酸的金属盐,脂肪酸酰胺,甘油酯;和如US专利No. 6,372,696(通过引用将该专利的内容并入本文)中所公开的脂肪咪唑啉;由 C_4 - C_{75} 、优选 C_6 - C_{24} 和最优选 C_6 - C_{20} 脂肪酸酯与选自氨和链烷醇胺的含氮化合物的反应产物获得的摩擦改性剂,以及它们的类似物和混合物。

[0120] 消泡剂的实例包括但不限于甲基丙烯酸烷基酯的聚合物;二甲基硅氧烷的聚合物及其类似物和混合物。

[0121] 上述每种添加剂在使用时是按功能有效量使用以赋予润滑剂所期望的性能。因此,例如若添加剂是摩擦改性剂,则该摩擦改性剂的功能有效量可以为足以赋予润滑剂所期望的摩擦改进特性的量。通常,基于润滑油组合物的总重量计,使用时每种这些添加剂的浓度范围为约0.001-约20wt%,在一个实施方案中为约为0.01-约10wt%。

[0122] 本发明润滑油组合物的最终应用可以例如在于十字头柴油发动机中的船用汽缸滑润剂,汽车和铁路等中的曲轴箱滑润剂,用于重型机械例如轧钢机等滑润剂,或作为用于轴承等的滑润剂。在一个实施方案中,本发明的润滑油组合物用于滑润压缩点火式柴油发动机,例如配备有废气再循环(EGR)系统、催化转化器和颗粒捕集器中至少一个的重型

柴油发动机或压缩点火式柴油发动机。

[0123] 润滑油组合物是流体还是固体通常将取决于是否存在增稠剂。典型的增稠剂包括聚脲乙酸盐、硬脂酸锂等。

[0124] 以下非限制性实施例说明本发明。

[0125] 实施例 1

[0126] 通过将以下组分调合在一起获得 SAE 15W-40 粘度等级配方来制备润滑油组合物：

[0127] (1) 2300ppm, 以硫含量计, 亚甲基双二正丁基二硫代氨基甲酸酯 (在成品油中为 0.7wt. %) 和一种或多种清净剂的组合, 其中 1900ppm 的硫源于活性硫 (即亚甲基双二正丁基二硫代氨基甲酸酯), 400ppm 的硫源于非活性硫化合物 (即清净剂)。

[0128] (2) 400ppm, 以硼含量计, 硼酸化分散剂 (在成品油中为 5.2wt. %) 和具有 160 的 TBN 的硼酸化磺酸钙 (在成品油中以钙计 (Ca basis) 为 3mmol/kg) 的组合。

[0129] (3) 以钼含量计, 90ppm 的钼丁二酰亚胺络合物。

[0130] (4) 2.6wt. % 的分散剂。

[0131] (5) 1wt. % 的二苯胺抗氧化剂。

[0132] (6) 1wt. % 的位阻酚抗氧化剂。

[0133] (7) 0.5wt. % 的倾点抑制剂。

[0134] (8) 4.5wt. % 的分散剂粘度指数改进剂。

[0135] (9) 以硅含量计, 10ppm 的泡沫抑制剂。

[0136] (10) 其余部分是由约 56wt. % 的 III 类基础油和约 44wt. % 的 II 类基础油构成的稀释油。

[0137] 所得润滑油组合物具有按照 ASTM D874 测定的 0.2wt. % 硫酸盐灰分含量。

[0138] 对比例 A

[0139] 通过将以下组分调合在一起获得 SAE 15W-40 粘度等级配方来制备润滑油组合物：

[0140] (1) 以硫含量计, 400ppm 的非活性硫化合物 (即清净剂)。

[0141] (2) 400ppm, 以硼含量计, 硼酸化分散剂 (在成品油中为 5.2wt. %) 和具有 160 的总碱值 (TBN) 的硼酸化磺酸盐 (在成品油中为 3mmol/kg) 的组合。

[0142] (3) 以钼含量计, 90ppm 的钼丁二酰亚胺络合物。

[0143] (4) 2.6wt. % 的分散剂。

[0144] (5) 1wt. % 的二苯胺抗氧化剂。

[0145] (6) 1wt. % 的位阻酚抗氧化剂。

[0146] (7) 0.3wt. % 的倾点抑制剂。

[0147] (8) 6.6wt. % 的分散剂粘度指数改进剂。

[0148] (9) 以硅含量计, 10ppm 的泡沫抑制剂。

[0149] (10) 其余部分是由约 82wt. % 的 CHEVRON 220N II 类基础油和约 18wt. % 的 CHEVRON 600N II 类基础油构成的稀释油。

[0150] 所得润滑油组合物具有按照 ASTM D874 测定的 0.2wt. % 硫酸盐灰分含量。

[0151] 对比例 B

[0152] 通过将以下组分调合在一起获得 SAE 15W-40 粘度等级配方来制备润滑油组合物：

[0153] (1) 以硫含量计, 400ppm 的非活性硫化合物 (即清净剂)。

[0154] (2) 750ppm, 以硼含量计, 硼酸化分散剂 (在成品油中为 5.2wt. %)、具有 160 的 TBN 的硼酸化磺酸钙 (在成品油中以 Ca 计为 3mmol/kg) 和分散的水合硼酸钠 (在成品油中为 0.5wt. %) 的组合。

[0155] (3) 以钼含量计, 90ppm 的钼丁二酰亚胺络合物。

[0156] (4) 2.6wt. % 的分散剂。

[0157] (5) 1wt. % 的二苯胺抗氧化剂。

[0158] (6) 1wt. % 的位阻酚抗氧化剂。

[0159] (7) 0.5wt. % 的倾点抑制剂。

[0160] (8) 4.1wt. % 的分散剂粘度指数改进剂。

[0161] (9) 以硅含量计, 10ppm 的泡沫抑制剂。

[0162] (10) 其余部分是由约 55wt. % 的 III 类基础油和约 45wt. % 的 II 类基础油构成的稀释油。

[0163] 所得润滑油组合物具有按照 ASTM D874 测定的 0.6wt. % 硫酸盐灰分含量。

[0164] 对比例 C

[0165] 通过将以下组分调合在一起获得 SAE 15W-40 粘度等级配方来制备润滑油组合物：

[0166] (1) 2300ppm, 以硫含量计, 亚甲基双二正丁基二硫代氨基甲酸酯 (在成品油中为 0.7wt. %) 和一种或多种清净剂的组合, 其中 1900ppm 的硫源于活性硫 (即亚甲基双二正丁基二硫代氨基甲酸酯), 400ppm 的硫源于非活性硫化合物 (即清净剂)。

[0167] (2) 750ppm, 以硼含量计, 硼酸化分散剂 (在成品油中为 5.2wt. %)、具有 160TBN 的硼酸化磺酸钙 (在成品油中以 Ca 计为 3mmol/kg) 和分散的水合硼酸钠 (在成品油中为 0.5wt. %) 的组合。

[0168] (3) 以钼含量计, 90ppm 的钼丁二酰亚胺络合物。

[0169] (4) 2.6wt. % 的分散剂。

[0170] (5) 1wt. % 的二苯胺抗氧化剂。

[0171] (6) 1wt. % 的位阻苯酚抗氧化剂。

[0172] (7) 0.5wt. % 的倾点抑制剂。

[0173] (8) 6.7wt. % 的分散剂粘度指数改进剂。

[0174] (9) 以硅含量计, 10ppm 的泡沫抑制剂。

[0175] (10) 其余部分是由约 72wt. % 的 CHEVRON 220N II 类基础油和约 28wt. % 的 CHEVRON 600N II 类基础油构成的稀释油。

[0176] 所得润滑油组合物硫酸盐化的灰分含量按照 ASTM D874 测定为 0.4wt. %。

[0177] 所得润滑油组合物具有按照 ASTM D874 测定的 0.4wt. % 硫酸盐灰分含量。

[0178] 测试

[0179] API CJ-4 Cummins ISM 试验

[0180] 对实施例 1 和对比例 A-C 的润滑油组合物就它们的磨损性能进行评价。使用 CJ-4

Cummins 发动机试验的筛选 (screener) 版本通过测量喷射器调节螺杆重量损失 (IASWL) 来确定重型柴油气门机构磨损性能。CJ-4 Cummins 试验是配备有 EGR 的 Cummins ISM 发动机。该发动机试验的持续时间为 100 小时。在下表 1 中给出了该试验的结果。

[0181] 表 1

[0182]

	IASWL
实施例 1	7.1
对比例 A	22.3
对比例 B	31.2
对比例 C	38.6

[0183] 如数据所示,实施例 1 的润滑油组合物与对比例 A-C 的润滑油组合物相比显著降低喷射器螺杆磨损。因此,认为本发明的润滑油组合物能够提供在喷射器螺杆上提供表面膜,该表面膜可足提供改善的磨损益处。

[0184] 应当理解可以对本文公开的实施方案作出各种修饰。因此上述描述内容不应该解释为具有限制性,而仅理解为优选实施方案的范例。例如,上文所述且作为实施本发明的最佳模式的功能仅出于说明目的。本领域技术人员采取其它配置和方法而不脱离本发明的范围和精神。此外,本领域技术人员可预想到在其所附权利要求的范围和精神内的其它修改。