



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102884163 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 16

(21) 申请号	201180023308. 2	<i>C10M 129/02</i> (2006. 01)
(22) 申请日	2011. 02. 28	<i>C10M 141/08</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据		<i>C10M 163/00</i> (2006. 01)
	61/312, 369 2010. 03. 10 US	<i>C10N 10/02</i> (2006. 01)
		<i>C10N 10/04</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>C10N 10/08</i> (2006. 01)
	2012. 11. 09	<i>C10N 10/12</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据		<i>C10N 30/04</i> (2006. 01)
	PCT/US2011/026403 2011. 02. 28	<i>C10N 40/25</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据		
	W02011/112372 EN 2011. 09. 15	

(71) 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 M·C·戴维斯 V·A·卡里克

J·A·科奇什 P·E·莫热

M·D·吉赛尔曼 J·K·普德爾斯基

B·R·多纳 J·S·维拉多

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10M 141/06 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

作为润滑剂中的添加剂的钛和钼化合物和络合物

(57) 摘要

润滑组合物, 包含具有润滑粘性的油、百万分之 1 至 1000 重量份的油溶性含钛材料形式的钛、和至少一种附加润滑剂添加剂, 对发动机油中的性质(例如沉积物控制、氧化和可过滤性)提供了有益作用。

1. 润滑组合物,其包含:
 - (a) 具有润滑粘性的油;
 - (b) 百万分之大约 20 至大约 300 重量份的油溶性含钛材料形式的钛;
 - (c) 百万分之大约 40 至大约 500 重量份的油溶性含钼材料形式的钼;和
 - (d) 大约 0.3 至大约 3 重量%的受阻酚类抗氧化剂。
2. 权利要求 1 的润滑组合物,其中所述油溶性含钛材料包含醇钛(IV)或羧酸钛(IV)或它们的混合物。
3. 权利要求 1 或权利要求 2 的润滑组合物,其中所述油溶性含钛材料包含异丙醇钛(IV)或 2-乙基己醇钛(IV)或其混合物。
4. 权利要求 1 或权利要求 2 的润滑组合物,其中所述油溶性含钛材料包含钛改性的分散剂。
5. 权利要求 1 或权利要求 2 的润滑组合物,其中所述油溶性含钛材料包含醇钛和烃基取代的琥珀酸酐的反应产物。
6. 权利要求 1 至 5 任一项的润滑组合物,其中钛的量为百万分之大约 50 至大约 140 重量份。
7. 权利要求 1 至 6 任一项的润滑组合物,其中所述油溶性含钼材料包含烃基二硫代氨基甲酸钼。
8. 权利要求 1 至 7 任一项的润滑组合物,其中钼的量为百万分之大约 70 至大约 150 重量份。
9. 权利要求 1 至 8 任一项的润滑组合物,其中所述受阻酚类抗氧化剂包含受阻酚酯抗氧化剂。
10. 权利要求 1 至 9 任一项的润滑组合物,其中所述酚类抗氧化剂的量为大约 0.7 至大约 2.0 重量%。
11. 权利要求 1 至 10 任一项的润滑组合物,其中所述组合物中的磷的量小于百万分之大约 1000 重量份。
12. 权利要求 1 至 11 任一项的润滑组合物,其中所述润滑组合物中的钛的量为百万分之大约 50 至大约 140 重量份,所述润滑组合物中的钼的量为百万分之大约 70 至大约 150 重量份,所述受阻酚类抗氧化剂包含受阻酚酯抗氧化剂并以大约 0.7 至大约 2.0 重量%的量存在,所述润滑组合物中的磷的量小于百万分之大约 1000 重量份,且所述油溶性钛化合物包含醇钛。
13. 权利要求 1 至 12 任一项的润滑组合物,进一步包含至少一种选自由下述物质组成的组的添加剂:
 - (e) 抗磨剂和
 - (f) 分散剂。
14. 权利要求 1 至 13 任一项的润滑组合物,进一步包含(g)含钠清净剂,其量为所述组合物提供百万分之大约 100 至大约 2000 重量份的钠。
15. 权利要求 1 至 14 任一项的润滑组合物,进一步包含(h)大约 0.1 至大约 2.0 重量%的包含羟基羧酸或其酯、酰胺、酰亚胺、或盐、或具有多个前述官能的羟基羧酸衍生物的组分。

16. 润滑组合物,其包含:
 - (a) 具有润滑粘性的油;
 - (b) 百万分之大约 200 至大约 2000 重量份的油溶性含钛材料形式的钛;和
 - (h) 大约 0.1 至大约 2.0 重量%的包含羟基羧酸或其酯、酰胺、酰亚胺、或盐、或具有多个前述官能团的羟基羧酸衍生物的组分。
17. 权利要求 16 的润滑组合物,其中(h)的组分包含酒石酸、苹果酸、乙醇酸或柠檬酸或其酯、酰胺、酰亚胺或盐。
18. 权利要求 16 的润滑组合物,其中(h)的组分包含油基酒石酰亚胺,或者酒石酸和一种或更多种具有大约 8 至大约 18 个碳原子的醇的二酯。
19. 权利要求 16 至 18 任一项的润滑组合物,进一步包含(g)不是含 Ti 清净剂的含金属的清净剂。
20. 权利要求 19 的润滑组合物,其中所述含金属的清净剂包含含钠清净剂。
21. 权利要求 20 的润滑组合物,其中所述含钠清净剂为所述润滑组合物提供百万分之大约 100 至大约 2000 重量份的钠。
22. 权利要求 16 至 21 任一项的润滑组合物,进一步包含:(c) 百万分之大约 40 至大约 500 重量份的油溶性含钼材料形式的钼。
23. 润滑组合物,其包含:
 - (a) 具有润滑粘性的油;
 - (b) 百万分之大约 20 至大约 200 重量份的油溶性含钛材料形式的钛;和
 - (g) 为所述组合物提供百万分之大约 100 至大约 2000 重量份钠的量的含钠清净剂。
24. 权利要求 1 至 23 任一项的润滑组合物,其中所述油溶性含钛材料具有小于大约 20,000 的数均分子量。
25. 润滑内燃机的方法,包括向所述发动机供应权利要求 1 至 24 任一项的润滑组合物。

作为润滑剂中的添加剂的钛和钼化合物和络合物

[0001] 发明背景

[0002] 本发明所公开的技术涉及润滑剂组合物,其含有可溶的含钛材料和可溶的含钼材料,对例如发动机用润滑剂中的性质(例如沉积物控制、氧化和可过滤性)具有有益作用。与钛联合使用的其它材料也可用于润滑剂。

[0003] 为符合政府规范,现行和拟议的曲轴箱润滑剂规范,例如针对轿车发动机油的 GF-4 和针对重型柴油机的 PC-10,规定了越来越严格的标准。特别关心的是硫和磷限额。公认的是,降低这些限额可能对发动机性能、发动机磨损和发动机油氧化具有严重影响。这是因为,在历史上,发动机油中的磷含量的主要贡献者是二烷基二硫代磷酸锌(ZDP),ZDP 已长期用于为发动机油提供抗磨和抗氧化性能。因此,由于期望降低发动机油中的 ZDP 量,需要替代品以防止发动机性能、发动机磨损和发动机油氧化中的一个或多个性质变差。无论在润滑剂中是否包括 ZDP 和相关材料,这种改进的防护是合意的。根据 ASTM D-874(样品金属含量的测量),合意的润滑剂可能具有低的磷、硫和灰分(即硫酸化灰分)的一项或多项。

[0004] 美国公开申请 2006-0217271, Brown 等人, 2006 年 9 月 28 日,公开了一种润滑组合物,其包含具有润滑粘性的油和百万分之 1 至 1000 重量份的油溶性含钛材料形式的钛。可能存在附加添加剂。可能的组分可以是抗氧化剂(其中公开了酚类抗氧化剂、芳胺、硫化烯烃)和钼化合物。

[0005] 美国专利 7,615,520, Esche 等人, 2009 年 11 月 10 日,公开了包括润滑剂组合物的润滑表面,所述润滑剂组合物包含具有润滑粘性的基础油和一定量的至少一种烃溶性金属化合物,该烃溶性金属化合物有效减轻了润滑剂组合物的氧化。该金属化合物的金属选自自由

[0006] 美国专利 7,615,519, Esche 等人, 2009 年 11 月 10 日,公开了一种润滑表面,其含有润滑粘性的基础油和一定量的有效减轻表面磨损的烃溶性钛化合物。

[0007] 美国专利 6,624,187, Schwind 等人, 2003 年 11 月 4 日,公开了润滑组合物、浓缩物和油脂,其含有有机多硫化物和高碱性组合物或磷或硼化合物的组合。该碱性金属化合物中可用的金属(尤其)包括钛。

[0008] 国际 PCT 公开 WO 2006/044411, 2006 年 4 月 27 日,公开了低硫、低磷、低灰分润滑剂组合物,其含有每酯或酰胺基具有 1 至 150 个碳原子的酒石酸酯或酰胺。该润滑剂组合物适合润滑内燃机。

[0009] 现在已经发现,例如以某些钛化合物形式供应的钛的存在对一种或多种上述性质提供有益作用。特别地,如异丙醇钛或 2-乙基己醇钛之类的材料在 Komatsu Hot Tube Deposits 筛选试验(KHT)、KES 可过滤性试验、Dispersant Panel Coker 试验(用于评估发动机油的沉积物形成趋势的试验)和 Cat 1M-PC 试验的一个或多个中提供了有益作用。这样的钛化合物与如下文详细描述的有关添加剂的组合可以提供如下所述的附加益处。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明所公开的技术提供了一种润滑组合物,其包含:(a) 具有润滑粘性的油;(b) 百万分之大约 20 至大约 300 重量份的油溶性含钛材料形式的钛;(c) 百万分之大约 40 至大约 500 重量份的油溶性含钼材料形式的钼;和(d) 大约 0.3 至大约 3 重量%的受阻酚

类抗氧化剂。

[0012] 本发明所公开的技术还提供了一种润滑组合物,其包含:(a) 具有润滑粘性的油;(b) 百万分之大约 200 至大约 2000 重量份的油溶性含钛材料形式的钛;和 (h) 大约 0.1 至大约 2.0 重量%的包含羟基羧酸或其酯、酰胺、酰亚胺或盐或具有多个前述官能团的羟基羧酸衍生物的成分。

[0013] 在另一实施方案中,本发明所公开的技术提供了一种润滑组合物,其包含:(a) 具有润滑粘性的油;和 (b) 百万分之大约 20 至大约 200 重量份的油溶性含钛材料形式的钛;和 (g) 含钠清净剂,其量为所述组合物提供百万分之大约 100 至大约 2000 重量份的钠。

[0014] 在任何前述实施方案中,该含钛材料可具有小于 20,000 的分子量。

[0015] 本发明所公开的技术还提供了通过向内燃机供应上述润滑组合物来润滑内燃机的方法。

[0016] 发明详述

[0017] 下面通过非限制性举例说明来描述各种优选特征和实施方案。

[0018] 除非另行指明,本文中提到的各化学品或组合物应解释为是商品级材料,其可能含有异构体、副产物、衍生物和通常理解为存在于该商品级中的其它这样的材料。但是,除非另行指明,所述各化学组分的量不包括该商业材料中常规存在的任何溶剂或稀释剂油。

[0019] 本发明所公开的技术的一种成分是具有润滑粘性的油,也称作基础油。本发明的润滑油组合物中所用的基础油可选自如 American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines 中规定的第 I-V 类中的任何基础油。这五种基础油类别如下:

	<u>基础油类别</u>	<u>硫 (%)</u>		<u>饱和物 (%)</u>	<u>粘度指数</u>
	第 I 类	>0.03	和/或	<90	80 至 120
	第 II 类	≤0.03	和	≥90	80 至 120
[0020]	第 III 类	≤0.03	和	≥90	≥120
	第 IV 类	所有聚 α 烯烃 (PAOs)			
	第 V 类	第 I、II、III 或 IV 类中不包含的所有其它			

[0021] 第 I、II 和 III 类是矿物油基础油料。该具有润滑粘性的油因而可包括天然或合成润滑油及其混合物。常使用矿物油和合成油,特别是聚 α 烯烃油和聚酯油的混合物。在某些实施方案中,该油可以是第 II 类或第 III 类基础油,该材料可以加氢精制或深度加氢精制。

[0022] 天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油和其它植物酸酯)以及矿物润滑油,例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。加氢处理或加氢裂化的油包含在可用的具有润滑粘性的油的范围内。

[0023] 源自煤或页岩的具有润滑粘性的油也可用。合成润滑油包括烃油和卤代烃油,例如聚合和互聚的烯烃及其混合物、烷基苯、聚苯(例如联苯、三联苯和烷基化聚苯)、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚以及它们的衍生物、类似物和同系物。

[0024] 环氧烷聚合物和互聚物及其衍生物、以及末端羟基已通过例如酯化或醚化改性的

那些构成了可用的已知合成润滑油的另一些类别。

[0025] 可用的另一合适类别的合成润滑油包括二羧酸的酯和由 C5 至 C12 单羧酸和多元醇或多元醇醚制成的那些。其它合成润滑油包括含磷的酸的液体酯、聚合四氢呋喃、硅基油,例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基-硅氧烷油,和硅酸盐油。

[0026] 加氢处理的环烷油,以及通过费托天然气合成油合成程序然后进行加氢异构化制成的油也是已知和可用的。

[0027] 在所公开的技术的组合物中可以使用上文公开的类型、天然或合成的、未精制的、精制的和再精制的油(以及其中任何两种或更多种的混合物)。未精制的油是未经进一步提纯处理的直接获自天然或合成来源的那些。精制油与未精制油类似,不同的是它们已在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性质。通过对已付诸使用的精制油施用与用于获得精制油的工艺类似的工艺,获得再精制油。这类再精制油通常另外通过用于除去废添加剂和油裂解产物的技术加工。

[0028] 所公开的技术还包含油溶性含钛材料、或更通常为烃溶性材料形式的钛。“油溶性”或“烃溶性”是指以宏观或肉眼级溶解或分散在油或烃(视情况而定,通常为矿物油)中以便可制备实际溶液或分散体的材料。为了制备可用的润滑剂制剂,该钛材料不应在数天或数周的过程中沉淀或沉降出来。这种材料可能在分子级下表现出真实可溶性,或可能以各种尺寸或等级的附聚物形式存在,但条件是它们以肉眼级溶解或分散。

[0029] 油溶性含钛材料的性质可以是多种多样。可用在所公开的技术中或可用于制备所公开的技术的油溶性材料的钛化合物包括各种 Ti (IV) 化合物,例如氧化钛 (IV); 硫化钛 (IV); 硝酸钛 (IV); 醇钛 (IV), 例如甲醇钛、乙醇钛、丙醇钛、异丙醇钛、丁醇钛、2-乙基己醇钛; 和其它钛化合物或络合物,包括但不限于酚钛; 羧酸钛,例如 2-乙基-1,3-己二酸钛 (IV) 或柠檬酸钛或油酸钛; 和(三乙醇胺合)异丙醇钛 (IV)。所公开的技术内包含的钛的其它形式包括磷酸钛,例如二硫代磷酸钛(例如二烷基二硫代磷酸钛)和磺酸钛(例如烷基苯磺酸钛),或通常,钛化合物与各种酸材料的反应产物以形成盐,尤其是油溶性盐。钛化合物因此尤其可衍生自有机酸、醇和二醇。Ti 化合物也可以以含有 Ti-O-Ti 结构的二聚或低聚形式存在。这样的钛材料可购得或容易通过本领域技术人员显而易见的适当合成技术制备。根据特定化合物,它们可以在室温下作为固体或液体存在。它们也可以以在适当惰性溶剂中的溶液形式提供。

[0030] 在另一实施方案中,该钛可作为 Ti-改性的分散剂供应,如琥珀酰亚胺分散剂。可以通过形成醇钛和烷基取代的琥珀酸酐(例如链烯基-(或烷基)琥珀酸酐)之间的钛混合酐来制备这样的材料。所得钛酸盐/酯-琥珀酸盐/酯中间体可直接使用,或可以使其与下述许多材料中的任何种类反应:例如(a)具有游离可缩合-NH官能的基于多胺的琥珀酰亚胺/酰胺分散剂;(b)基于多胺的琥珀酰亚胺/酰胺分散剂的组分,即链烯基-(或烷基-)琥珀酸酐和多胺,(c)含羟基的聚酯分散剂,其通过取代的琥珀酸酐与多元醇、氨基醇、多胺或其混合物的反应制备。或者,所述钛酸盐/酯-琥珀酸盐/酯中间体可以与其它试剂反应,例如醇、氨基醇、醚醇、聚醚醇或多元醇或脂肪酸,它们的产物直接用于为润滑剂提供 Ti,或进一步与如上所述的琥珀酸分散剂反应。例如,1份(按摩尔计)钛酸四异丙酯可以与2份(按摩尔计)聚异丁烯取代的琥珀酸酐在 140-150°C 反应 5 至 6 小时,以提供钛改性的分散剂或中间体。可进一步使所得材料(30 克)与来自聚异丁烯取代的琥珀酸酐和多亚乙基多

胺混合物的琥珀酰亚胺分散剂(127g+ 稀释剂油) 在 150℃ 反应 1.5 小时,以制造钛改性的琥珀酰亚胺分散剂。

[0031] 在另一实施方案中,该钛可作为与钛成盐和 / 或与钛螯合的甲苯三唑低聚物供应。甲苯三唑的表面活性使其可充当钛输递体系,从而提供如本文中其它地方描述的钛性能益处以及甲苯三唑的抗磨性能。在一个实施方案中,这种材料可以如下制备:首先在惰性溶剂中合并甲苯三唑(1.5 当量)和甲醛(1.57 当量),然后添加二乙醇胺(1.5 当量),然后添加十六烷基琥珀酸酐(1.5 当量)和催化量的甲磺酸,同时加热和除去冷凝水。可以使该中间体与异丙醇钛(0.554 当量)在 60℃ 反应,然后真空汽提以提供红色粘性产物。

[0032] 在一个实施方案中,该钛不是长链聚合物(即高分子量聚合物)的一部分或附着到它上面。因此,该钛物类在这些情况下可具有小于 20,000 或 10,000 或 5000,或 3000 或 2000、例如大约 1000 或小于 1000 的数均分子量。如上公开的提供钛的非聚合物类通常低于此类聚合物的分子量范围。例如,四醇钛(例如异丙醇钛)可具有 1000 或更小、或 300 或更小的数均分子量,这可容易计算。如上所述的钛改性分散剂可包括衍生自数均分子量为 3000 或更小或 2000 或更小、例如大约 1000 的烃的烃基取代基。

[0033] 在一个实施方案中,该油溶性含钛混合物包含醇钛(IV)或羧酸盐或它们的混合物。在另一实施方案中,该油溶性含钛材料包含异丙醇钛(IV)或 2-乙基己醇钛或它们的混合物。

[0034] 该润滑剂中存在的钛量在某些实施方案中通常为百万分之 20 至 300 重量份(ppm),或者 30 至 200 或 40 至 150 或 50 至 140ppm。也就是说,该含钛材料可以以适合为润滑剂组合物提供上述钛量的量存在。当该含钛材料与如下所述的含钼材料联合使用时,这些量特别合适。在另一些实施方案中,该含钛材料的量为适合提供百万分之 200 至 2000 重量份钛、或 300 至 900ppm 或 400 至 800ppm 或 500 至 700ppm 的那些量。当该含钛材料与下文更详细描述 of 的羟基羧酸或其酯、酰胺、酰亚胺或盐或具有多个前述官能团的羟基羧酸衍生物联合使用时,这些量特别合适。在另一些实施方案中,该含钛材料的量可以为适合为润滑剂组合物提供百万分之 20 至 200 重量份钛或 60 至 100ppm 或 50 至 90ppm 的那些量。当该含钛材料与下文更详细描述 of 的含钠清净剂联合使用时,这些量特别合适。在广义上,该润滑剂中存在的钛量可以为百万分之 1 至 1000 重量份(ppm),或者 10 至 500ppm 或 10 至 150ppm 或 20 至 500ppm 或 20 至 300ppm 或 30 至 100ppm,或 50 至 500ppm。据信,甚至在相对较低的钛浓度下,例如百万分之 5 至 100 或 8 至 50 或 8 至 45 或 10 至 45 或 15 至 30 或 10 至 25 份钛,或百万分之 1 至小于 50 份,或百万分之 8 至小于 50 重量份 Ti,也可获得由所公开的技术观察到的许多清洁 / 防垢 / 抗氧化益处。

[0035] 这些限额可随研究的特定体系而变,并可能在一定程度上受与钛结合的阴离子或络合剂影响。显而易见地,要用的特定钛化合物的实际量取决于与钛结合的阴离子或络合基团的相对重量。例如,异丙醇钛通常以含有 16.8 重量%钛的形式在市场上供应。因此,如果要提供 20 至 100ppm 的钛量,使用大约 119 至大约 595ppm(即大约 0.01 至大约 0.06 重量%)的异丙醇钛,诸如此类。这种计算在本领域技术人员的能力内。

[0036] 同样地,可以使用不同的特定钛化合物(即具有该化合物的不同的阴离子部分或络合部分)获得不同的性能优点。例如,与钛成盐和 / 或与钛螯合的甲苯三唑低聚物可提供抗磨性质。类似地,含有相对长链阴离子部分或含磷阴离子部分或其它抗磨成分的钛化

合物可利用阴离子的抗磨性质提供抗磨性能。实例包括新癸酸钛;2-乙基己醇钛;2-丙氧基三-异十八烷氧基钛(IV) [titanium(IV) 2-propanolato, tris-isooctadecanato-0]; 2,2(双-2-丙烯氧基甲基)丁氧基三新癸氧基钛(IV) [titanium(IV) 2,2(bis-2-prepenolatomethyl)butanolato, tris-neodecanato-0];2-丙氧基三(二辛基)磷酰氧基钛(IV) [titanium(IV) 2-propanolato, tris(dioctyl)phosphato-0];和2-丙氧基三(十二烷基)苯磺酰氧基钛(IV) [titanium(IV) 2-propanolato, tris(dodecyl)benzenesulfanato-0]。当使用任何这样的抗磨材料时,它们可以以适合提供——并应实际提供——比不含这种化合物的润滑剂组合物的表面更多减少表面磨损的量使用。

[0037] 在某些实施方案中,该含钛材料可选自醇钛、钛改性的分散剂、芳族羧酸(例如苯甲酸或烷基取代的苯甲酸)的钛盐、和含硫的酸(例如式 $R-S-R'-CO_2H$ 的那些,其中 R 是烷基且 R' 是亚烷基)的钛盐。

[0038] 可以以任何方便的方式为该润滑剂组合物提供钛化合物,例如,通过添加到本已制成的润滑剂(最终处理 top-treating)中,或通过以浓缩物的形式将钛化合物预掺合(任选地与一种或多种附加组分一起,例如抗氧化剂、摩擦改进剂(例如单油酸甘油酯)、分散剂(例如琥珀酰亚胺分散剂)或清净剂(例如高碱性硫化酚盐清净剂))在油或其它合适溶剂中。这样的附加组分,通常与稀释剂油一起,可通常包含在添加剂套装、有时被称作 DI(清净剂-抑制剂或分散剂-抑制剂)套装中。

[0039] 在一个实施方案中,所公开的技术除所述含钛材料外还含有含钼材料。钼化合物也可充当抗氧化剂,这些材料还可发挥各种其它功能,例如抗磨剂。钼和含硫组合物在润滑油组合物中作为抗磨剂和抗氧化剂的用途是已知的。这种材料可以是烷基二硫代氨基甲酸钼。美国专利 No. 4, 285, 822 例如公开了含有钼和含硫组合物的润滑油组合物,其如下制备:(1) 合并极性溶剂、酸性钼化合物和油溶性碱性氮化合物,以形成含钼络合物,和(2) 使该络合物与二硫化碳接触,以形成钼和含硫组合物。其它含钼材料包括二烷基二硫代磷酸钼。另一些含钼材料包括如美国专利 6, 329, 327 中所述的钼-胺化合物;如美国专利 6, 914, 037 中所述的由钼源、脂肪油和二胺的反应制成的有机钼化合物;和如美国专利 6, 232, 276 中所述的三核钼-硫络合物。

[0040] 在某些实施方案中,该润滑剂配制物含有向该润滑剂提供百万分之 40 至 500 重量份钼(或者百万分之 50 至 250、60 至 200、或 70 至 150 份)的量的含钼材料。含钼材料的实际量(如含钛材料的情况中那样)部分取决于与钼缔合的阴离子或络合剂的性质和式量,这可以容易计算。

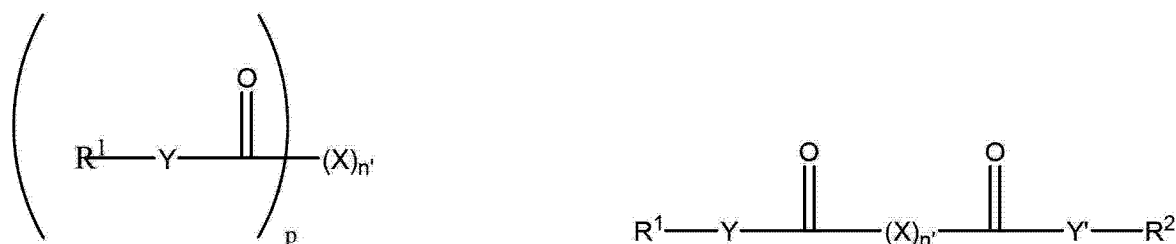
[0041] 在某些实施方案中,本技术可包括存在羟基羧酸或其酯、酰胺、酰亚胺、或盐或具有多个前述官能团的羟基羧酸衍生物。这样的材料及其合成是例如从国际 PCT 公开 WO 2006/044411 和国际申请 PCT US 2009/067091 中获知的。它们由于它们的性质,例如热或氧化稳定性、沉积物控制和摩擦控制,已用在润滑剂中。

[0042] 合适的羟基羧酸的实例包括柠檬酸、酒石酸、乳酸、苹果酸、乙醇酸、羟基-丙酸、羟基戊二酸以及它们的混合物。也可以使用这些酸的低聚物(例如,乙醇酸的自缩合物,通过形成酯)。在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可衍生自酒石酸、柠檬酸、羟基-琥珀酸、二羟基单酸、单羟基二酸、或它们的混合物。在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物包括酒石酸或柠檬酸的衍生物(或衍生自它们的化合物),或

在另一实施方案中衍生自酒石酸的化合物。

[0043] 在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可以由式(1)(包括 1a 或 1b)表示:

[0044]



[0045] 式(1a) 或 式(1b)

[0046] 其中 n' 对式(1b)而言是 0 至 10,对式(1a)而言是 1 至 10; p 是 1 至 5; Y 和 Y' 独立地为 $-O-$ 、 $>NH$ 、 $>NR^3$,或通过将(1b)中的 Y 和 Y' 基团或(1a)中的两个 Y 基团连接在一起和在两个 $>C=O$ 基团之间形成 $R^1-N<$ 基团而形成的酰亚胺基团; X 独立地为 $-CH_2-$ 、 $>CHR^4$ 、 $>CR^4R^5$ 、 $>CHOR^6$ 、 $>C(OH)CO_2R^6$ 、 $>C(CO_2R^6)_2$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2R^4$ 或 $-CHR^4R^5$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH(CO_2R^6)_2$ 、 $\equiv C-R^6$ (其中 $\equiv$ 是指三价并仅适用于式(1a))或其混合物,以满足式(1a)和/或(1b)的化合价(式(1a)或(1b)的化合物可具有至少一个含羟基的 X (即 $>CHOR^6$,其中 R^6 是氢)); R^1 和 R^2 独立地为烷基,通常含有 1 至 150、或 4 至 30、或 8 至 15 个碳原子; R^3 是烷基; R^4 和 R^5 独立地为含酮基的基团(例如酰基)、酯基团、烷基、 $-OR^6$ 、 $-CO_2R^6$ 或 $-OH$ (在 X 为 $>CR^4R^5$ 时通常不多于一个 $-OH$);且 R^6 独立地为氢或烷基,通常为含有 1 至 150、或 4 至 30、或 8 至 15 个碳原子的烷基。

[0047] 在一个实施方案中,式(1)的化合物含有酰亚胺基团,其可通过将 Y 和 Y' 基团连接在一起和在两个 $>C=O$ 基团之间形成 $R^1-N<$ 基团而形成。在一个实施方案中,式(1)的化合物具有如下定义的 m 、 n 、 X 和 R^1 、 R^2 和 R^6 : m 是 0 或 1, n 是 1 至 2, X 是 $>CHOR^6$;且 R^1 、 R^2 和 R^6 独立地为含有 4 至 30 个碳原子的烷基。在一个实施方案中, Y 和 Y' 都是 $-O-$ 。在一个实施方案中,式(1)的化合物具有如下定义的 m 、 n 、 X 、 Y 、 Y' 和 R^1 、 R^2 和 R^6 : m 是 0 或 1, n 是 1 至 2, X 是 $>CHOR^6$;且 Y 和 Y' 都是 $-O-$,且 R^1 、 R^2 和 R^6 独立地为氢或含有 4 至 30 个碳原子的烷基。

[0048] 可以通过任选地在已知酯化催化剂存在下使二羧酸(例如酒石酸)与胺或醇反应来制备式(1)的二酯、二酰胺、酯-酰胺、酯-酰亚胺化合物。在是酯-酰亚胺化合物的情况下,必须具有至少三个羧酸基(例如由柠檬酸提供)。反应的胺或醇通常具有足够的碳原子,以满足如式(1)中规定的 R^1 和/或 R^2 的要求。

[0049] 在一个实施方案中, R^1 和 R^2 独立地为直链或支链烷基。在一个实施方案中,它们是支链的;在另一实施方案中,它们是直链的;或一些是支链的,一些是直链的。 R^1 和 R^2 可通过胺或醇合并到式(1)中。该醇包括一元醇和多元醇。该醇的碳原子可以是直链、支链或其混合物。

[0050] 合适的醇的实例包括 2-乙基己醇、异十三烷醇、Guerbet 醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇、二十烷醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甘油、山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、淀粉、葡

葡萄糖、蔗糖、甲基葡萄糖苷或其混合物。在一个实施方案中,多元醇与一元醇一起混合使用;在这种组合中,一元醇构成该混合物的至少 60 摩尔%或至少 90 摩尔%。

[0051] 如果所用的酸是酒石酸,其可以是市售材料,或其可以以一种或多种异构体形式存在,例如 d- 酒石酸、l- 酒石酸、d, l- 酒石酸、或 d- 酒石酸和 l- 酒石酸的外消旋混合物、或内消旋酒石酸。

[0052] 在某些实施方案中,该羟基羧酸衍生物可包含酒石酰亚胺,例如由具有 8 至 24 个碳原子或 12 至 20 个碳原子或 16 至 18 个碳原子的伯胺或其混合物形成的酒石酰亚胺。在一个实施方案中,该酒石酰亚胺是油基酒石酰亚胺。在另一些实施方案中,该羟基羧酸衍生物可包含酒石酸酯,例如酒石酸与一种或多种具有 8 至 24 个碳原子或 8 至 18 个碳原子或 12 至 14 个碳原子的醇的二酯。在一个实施方案中,该酒石酸酯是由混合 C12-C14 醇形成的酯。

[0053] 与含钛材料一起存在于润滑组合物中的如上所述的羟基羧酸或其衍生物的量可以为 0.1 至 2.0 重量%,或 0.2 至 1.5、或 0.3 至 1.0、或 0.4 至 0.7 重量%。

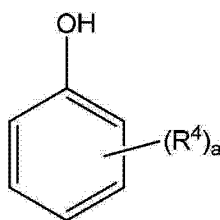
[0054] 与钛(特别是大于百万分之 100 重量份的钛含量)一起存在如本文所述的羟基羧酸或其衍生物据信为润滑剂提供了超过单独的该酸或其衍生物或者单独的钛提供的氧化稳定性。这种效果可以使用在加压差示扫描量热计中的氧化诱导时间观察。特别在 200 至 2000ppm、或 200 至 1000ppm、或 300 至 900ppm 或 400 至 800ppm 或 500 至 700ppm 钛的钛量下可以观察到这一点。

[0055] 与如上所述的钛和羟基羧酸或衍生物的组合相关的本技术的优点包括在润滑剂配制物中存在或不存在任何或所有本文所述的其它润滑剂添加剂。因此,这种润滑剂还可以以本文其它地方阐述的量包括除含钛清净剂外的含金属清净剂,特别是含钠清净剂或其它钠源。这种润滑剂还可以以本文其它地方阐述的量含有含钼材料以提供钼。它们还可含有钠以及钼组分。任何前述润滑剂还可含有如本文其它地方描述的受阻酚类抗氧化剂。

[0056] 本技术的材料还可含有抗氧化剂。尽管某些抗氧化剂可能含有钛,在某些实施方案中,可存在的抗氧化剂不是含钛抗氧化剂。也就是说,尽管在该润滑剂中可能存在或不存在含 Ti 抗氧化剂,在某些实施方案中可能存在不同的或另外的不含钛的抗氧化剂。

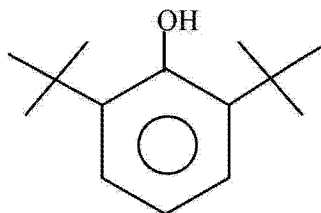
[0057] 抗氧化剂包括酚类抗氧化剂,其可具有通式

[0058]



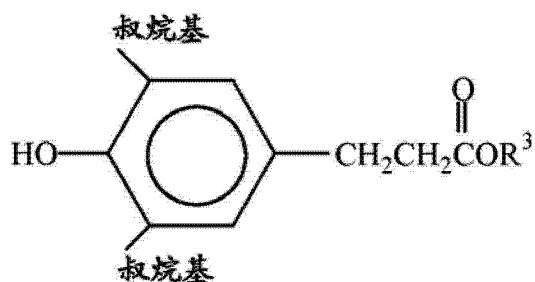
[0059] 其中 R^4 是含有 1 至 24、或 4 至 18 个碳原子的烷基,且 a 是 1 至 5、或 1 至 3、或 2 的整数。该酚可以是含有 2 或 3 个叔丁基的丁基取代的酚,例如

[0060]



[0061] 对位也可以被烃基或桥接两个芳环的基团占据。在某些实施方案中,对位被含酯的基团占据,例如下式的抗氧化剂

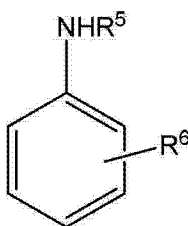
[0062]



[0063] 其中 R^3 是含有例如 1 至 18 或 2 至 12 或 2 至 8 或 2 至 6 个碳原子的烃基,例如烷基;叔烷基可以是叔丁基。合适的 R^3 基团包括正丁基、异辛基和 2-乙基己基。(R^3 是正丁基的材料可以被称作 C4 酯)。在美国专利 6,559,105 中更详细描述了此类受阻酚酯抗氧化剂。

[0064] 抗氧化剂还包括芳胺,如下式的那些

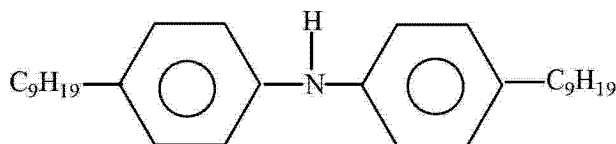
[0065]



[0066] 其中 R^5 可以是芳基,例如苯基、萘基、或被 R^7 取代的苯基,且 R^6 和 R^7 可以独立地为氢或含有 1 至 24 或 4 至 20 或 6 至 12 个碳原子的烷基。

[0067] 在一个实施方案中,芳胺抗氧化剂可包含烷基化的二苯胺,如下式的壬基化二苯胺

[0068]



[0069] 或二壬基化的胺与单壬基化的胺的混合物。

[0070] 抗氧化剂还包括硫化的烯烃,例如单硫化物或二硫化物,或它们的混合物。这些材料通常具有含 1 至 10 个硫原子、例如 1 至 4、或 1 或 2 个硫原子的硫化物连接基。可硫化形成所公开的技术的硫化有机组合物的材料包括油、脂肪酸和酯、烯烃和由其制成的聚烯烃、萘烯或狄尔斯阿德耳加合物。制备一些这样的硫化材料的方法的细节可见于美国专利 Nos. 3,471,404 和 4,191,659。

[0071] 在某些实施方案中,本技术的材料可特别含有受阻酚类抗氧化剂,此外,在

某些实施方案中,该受阻酚类抗氧化剂可以是如上所述的受阻酚酯抗氧化剂。当润滑剂配制物含有钛和钼材料的组合时,这些材料的使用特别合意。对钛、钼和上述受阻酚类抗氧化剂之一的组合而言,当 Ti (ppm):Mo (ppm): 酚类抗氧化剂 (%) 的相对量在例如 (20-300):(40-500):(0.3-3) 或 (30-200):(50-250):(0.6-1.6) 或 (40-150):(60-200):(0.6-1.2)、或 (40-150):(70-150):(0.7-1.0)、或 (50-140):(70-150):(0.7-1.0) 的范围内时,可以观察到氧化稳定性方面的特别益处。

[0072] 抗氧化剂的典型量通常当然取决于具体的抗氧化剂及其各自的效力,但示例性的总量可以为 0.01 至 5 重量%或 0.15 至 4.5%或 0.2 至 4%。另外,可能存在多于一种抗氧化剂,这些的某些组合在它们的总综合效应中是协同的。

[0073] 在某些实施方案中,当抗氧化剂是受阻酚类抗氧化剂或受阻酚酯抗氧化剂时,这样的酚类抗氧化剂在润滑剂组合物中的量可为 0.3 至 3 重量%,或 0.7 至 2 重量%,或 0.7 至 1.0 重量%。该受阻酚类抗氧化剂的其它量可以为 0.6 至 1.6 重量%,或 0.6 至 1.2 重量%,或 0.7 至 1.0 重量%。

[0074] 在根据所公开的技术的润滑剂制备中可以使用附加常规组分,例如曲轴箱润滑剂中常用的那些添加剂。曲轴箱润滑剂可通常含有下面描述的任何或所有下述组分。一种这样的添加剂是抗磨剂。

[0075] 抗磨剂的实例包括含磷抗磨 / 极压剂,例如金属硫代磷酸盐、磷酸酯及其盐、含磷的羧酸、酯、醚和酰胺 ;和亚磷酸酯 / 盐。磷的酸包括磷酸、膦酸、次膦酸和硫代磷酸,包括二硫代磷酸以及单硫代磷酸、硫代次膦酸和硫代膦酸。非含磷抗磨剂包括硼酸化酯、含钼化合物和硫化的烯烃。

[0076] 磷的酸酯可通过使一种或多种磷的酸或酐与含有例如 1 至 30 或 2 至 24 或至 12 个碳原子的醇、包括各种类型的单醇和二醇和多元醇反应来制备。这样的醇,包括市售醇混合物,是公知的。这些磷的酸酯的实例包括磷酸三苯酯和磷酸三甲苯酯。

[0077] 在一个实施方案中,该磷抗磨剂 / 极压剂可以是二硫代磷酸或 phosphorodithioic acid。二硫代磷酸可以由式 $(RO)_2PSSH$ 表示,其中各 R 独立地为含有例如 3 至 30 个碳原子、或最多 18 或 12 或 8 个碳原子的烷基

[0078] 磷的酸酯的金属盐通过使金属碱与磷的酸酯的反应制备。该金属碱可以是能够形成金属盐的任何金属化合物。金属碱的实例包括金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐等。金属碱的金属包括第 IA、IIA、IB 至 VIIB 和 VIII 族金属(元素周期表的 CAS 版本)。这些金属包括碱金属、碱土金属和过渡金属。在一个实施方案中,该金属是第 IIA 族金属,例如钙或镁,第 IIB 族金属,例如锌,或第 VIIB 族金属,例如锰。在一个实施方案中,该金属是镁、钙、锰或锌。该金属也可以是钛,但在某些实施方案中该金属盐不是 Ti 盐。

[0079] 在一个实施方案中,含磷抗磨剂 / 极压剂是金属硫代磷酸盐或金属二硫代磷酸盐。通过本领域技术人员已知的方式制备金属硫代磷酸盐。金属二硫代磷酸盐的实例包括异丙基甲基戊基二硫代磷酸锌、异丙基异辛基二硫代磷酸锌、二(环己基)二硫代磷酸锌、异丁基 2-乙基己基二硫代磷酸锌、异丙基 2-乙基己基二硫代磷酸锌、异丁基异戊基二硫代磷酸锌、异丙基正丁基二硫代磷酸锌、二(己基)二硫代磷酸钙和二(壬基)二硫代磷酸钡。

[0080] 可以由一种或多种二烷基二硫代磷酸锌、由烷基磷酸锌或其它锌源向该润滑剂供应锌。在某些实施方案中,该润滑剂中存在的锌的量可以小于或等于 0.14 重量%,或小于

0.09 或 0.035 或 0.01 重量%，或该润滑剂可以基本无锌。在某些实施方案中，可能存在少量锌，例如至少 0.001 重量%或至少 0.01 重量%。可以结合这些上限和下限，以使润滑剂可含有例如 0.01 至 0.14 重量%锌。

[0081] 在一个实施方案中，该含磷抗磨剂是含磷酰胺。该含磷酰胺可以例如通过硫代磷酸酯或二硫代磷酸酯与不饱和酰胺的反应制备。不饱和酰胺的实例包括丙烯酰胺、N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)、甲基丙烯酰胺、巴豆酰胺等。含磷酸与不饱和酰胺的反应产物可进一步与连接或偶联化合物，例如甲醛或低聚甲醛反应。该含磷酰胺是本领域中已知的并公开在美国专利 Nos. 4,670,169、4,770,807 和 4,876,374 中。

[0082] 在一个实施方案中，含磷抗磨剂/极压剂是含有至少一种亚磷酸酯的含磷羧酸酯。该亚磷酸酯可以是二-或三烷基亚磷酸酯。在一个实施方案中，各烷基独立地含有 1 至 24 个碳原子，或 1 至 18 或 2 至 8 个碳原子。亚磷酸酯及其制备是已知的，许多亚磷酸酯可购得。特别可用的亚磷酸酯是亚磷酸氢二丁酯、亚磷酸氢二油基酯、亚磷酸氢二(C₁₄₋₁₈)酯和亚磷酸三苯酯。

[0083] 其它含磷抗磨剂包括硫代磷酸三苯酯和二硫代磷酸酯，例如混合的 0,0-(2-甲基丙基，戊基)-S-甲酯基-乙基二硫代磷酸酯和 0,0-二异辛基-S-甲酯基乙基-二硫代磷酸酯。

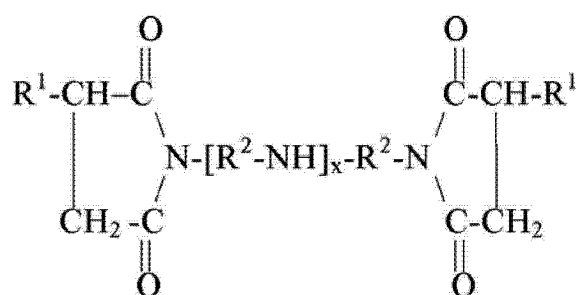
[0084] 在美国公开申请 2003/0092585 中更详细描述了这样的含磷抗磨剂。

[0085] 含磷抗磨剂的适当量在一定程度上取决于所选的特定试剂及其效力。但是，在某些实施方案中，其可以以向该组合物提供 0.01 至 0.2 重量%磷或提供 0.015 至 0.15 或 0.02 至 0.1 或 0.025 至 0.08%磷的量存在。对含有大约 16 重量% P 的亚磷酸氢二丁酯，例如 ((C₄H₉O)₂P(O)H) 而言，适当量因此包括 0.062 至 0.56%。对可含有 11% P (在无油基础上计算)的典型二烷基二硫代磷酸锌(ZDP)而言，合适的量可包括 0.09 至 0.82%。据信，在含有相对低量 ZDP 和其它锌、硫和磷来源(例如小于 1200、1000、500、100 或甚至 50ppm 磷)的那些配制物中有时更清楚实现所公开的技术的益处。在一个实施方案中，磷量小于百万分之 1000 重量份。在某些实施方案中，磷量可以为 50 至 500ppm 或 50 至 600ppm。

[0086] 其它抗磨剂可包括二硫代氨基甲酸酯化合物。在一个实施方案中，该含二硫代氨基甲酸的组合物衍生自二戊胺或二丁胺与二硫化碳的反应产物，其形成二硫代氨基甲酸或盐，其最终与丙烯酰胺反应。这种试剂的量或抗磨剂总量可类似地如上文对例如含磷试剂描述的那样，在某些实施方案中 0.05 至 1 重量%。

[0087] 分散剂是润滑剂领域中公知的，并主要包括所谓的无灰分散剂和聚合分散剂。无灰分散剂的特征为与较高分子量烃链连接的极性基团。典型的无灰分散剂包括含氮分散剂，例如 N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺，其具有各种化学结构，通常包括

[0088]

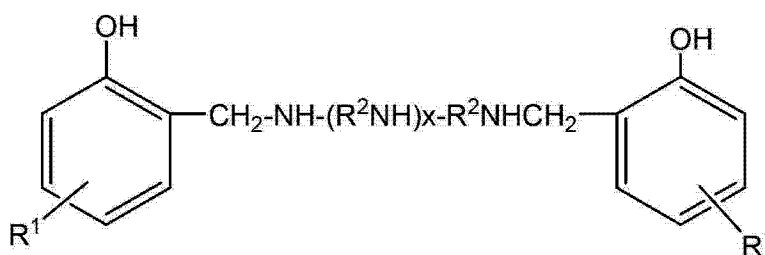


[0089] 其中各 R^1 独立地为烷基,通常是分子量为 500-5000 的聚异丁烯基团,且 R^2 是亚烷基,通常为亚乙基(C_2H_4)。此类分子通常由链烯基酰化剂与多胺的反应生成,除上示简单酰亚胺结构外,这两部分之间可能有多种连接,包括各种酰胺和季铵盐。在美国专利 4,234,435 和 3,172,892 中更充分描述了琥珀酰亚胺分散剂。

[0090] 另一类无灰分散剂是高分子量酯。这些材料类似于上述琥珀酰亚胺,不同的是它们可以被视为通过烃基酰化剂和多元脂族醇(例如甘油、季戊四醇或山梨糖醇)的反应制备。在美国专利 3,381,022 中更详细描述了此类材料。

[0091] 另一类无灰分散剂是曼尼希碱。它们是通过较高分子量的烷基取代酚、亚烷基多胺和醛(例如甲醛)的缩合形成的材料。此类材料可具有通用结构

[0092]



[0093] (包括各种异构体等) 并更详细描述在美国专利 3,634,515 中。

[0094] 其它分散剂包括聚合分散剂添加剂,其通常是含有极性官能以赋予该聚合物分散力特性的基于烃的聚合物。

[0095] 也可以通过与各种试剂反应将分散剂后处理。其中包括脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。美国专利 4,654,403 中列举了详述这种处理的参考资料。

[0096] 本组合物中分散剂的量通常为 1 至 10 重量%,或 1.5 至 9.0%,或 2.0 至 8.0%,都在无油基础上表示。

[0097] 在某些实施方案中,所公开的技术包括不是含钛清净剂的含金属的清净剂。清净剂通常是高碱性材料。高碱性材料,也称作高碱性或超高碱性盐,通常是单相均匀牛顿体系,特征是金属含量超过根据金属和与该金属反应的特定酸性有机化合物的化学计量学中中和所用的存在量。通过使酸性材料(通常为无机酸或低级羧酸,优选二氧化碳)与包含酸性有机化合物、含所述酸性有机材料的至少一种惰性有机溶剂(例如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯)的反应介质、化学计算过量的金属碱(例如 Ca、Mg、Ba、Na 或 K 化合物,以及其它金属)和促进剂(例如酚或醇)的混合物反应来制备高碱性材料。该酸性有机材料通常具有充足的碳原子数,以提供一定程度的油溶性。过量金属的量通常以金属比率表示。术语“金属比率”是金属总当量与酸性有机化合物当量的比率。中性金属盐具有 1 的金属比率。具有正盐中存在量的 4.5 倍之多的金属的盐具有 3.5 当量的金属过量,或 4.5 的比率。在某些实施方案中,可能存在具有至少 3、至少 8、或至少 10、和最多例如 20 或 15 的金属比率的含金属的清净剂。

[0098] 在某些实施方案中,含钠清净剂的存在是合意的。特别地,含钠清净剂与本文中公开的含钛材料的某些组合特别可用于为润滑剂提供改进的沉积物控制。可以通过 Komatsu Hot Tube (KHT) 试验测量沉积物控制,其使用加热玻璃管,用 10 毫升/分钟的空气流将样品润滑剂(大约 5 毫升总样品)通常以 0.31 毫升/小时长时间(例如 16 小时)泵过该玻璃管。

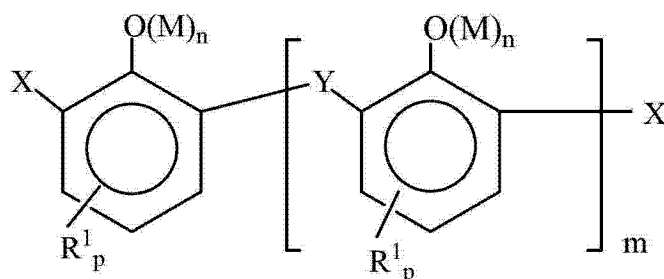
在试验结束时以 0（非常重的漆）至 10（无漆）的等级将玻璃管的沉积物评级。据观察，钠源（例如含钠清净剂）与含钛材料的组合提供了比单独存在 Na 材料或 Ti 材料明显更好的管清洁度。在这些实施方案中润滑剂中钠的合适浓度（其可由含钠清净剂提供）包括百万分之 100 至 2000 重量份 Na，或 200 至 1000ppm 或 300 至 700ppm 或 400 至 600ppm。供应这样的钠量所需的含钠清净剂的量取决于清净剂中的钠量，这通常例如受清净剂的高碱性程度和金属比率影响。这些变量是本领域技术人员公知的。在某些这样的实施方案中，与钠结合使用时，钛浓度可以为百万分之 20 至 200 重量份或 30 至 100ppm 或 40 至 80ppm。无论如何，钠的存在在本文所述的任何钛浓度下都有益，并在存在或不存在可与含钛材料结合使用的本文公开的任何其它润滑组分的情况下都有益。

[0099] 高碱性材料是本领域技术人员公知的。描述制造磺酸（例如长链烷基苯磺酸（或相应的烷基甲苯磺酸））、羧酸、酚（包括高碱性酚硫化物（硫桥连的酚））、膦酸和其中任何两种或更多种的混合物的碱式盐的技术的专利包括美国专利 2,501,731；2,616,905；2,616,911；2,616,925；2,777,874；3,256,186；3,384,585；3,365,396；3,320,162；3,318,809；3,488,284；和 3,629,109。

[0100] 基于其它底物（或更具体地，酸性底物）的清净剂包括水杨酸盐、salixarates 和水杨苷。典型的水杨酸盐清净剂是具有足够长的烃取代基以促进油溶性的金属高碱性水杨酸盐。烃基取代的水杨酸可以通过相应的酚的反应（通过其碱金属盐与二氧化碳的反应）制备。烃取代基可以如对于羧酸盐或酚盐清净剂所描述。在美国专利 No. 3,372,116 中更详细描述了高碱性水杨酸清净剂及其制备。

[0101] 在美国公开申请 2004/0102335 中更详细描述了 Salixarate 和水杨苷衍生物清净剂。水杨苷清净剂可以由下式表示：

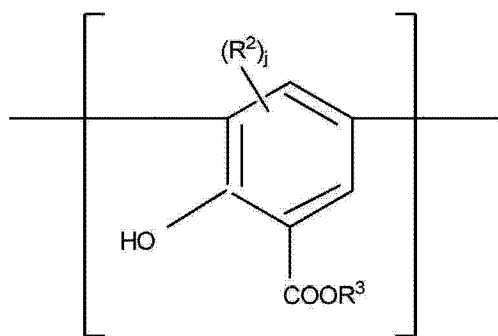
[0102]



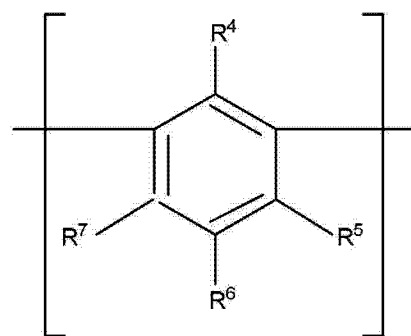
[0103] 其中 X 包含 $-\text{CHO}$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，Y 包含 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ，且其中在典型实施方案中，这样的 $-\text{CHO}$ 基团占 X 和 Y 基团的至少 10 摩尔%；且 M 是金属离子的化合价，通常为一价或二价。各 n 独立地为 0 或 1。 R^1 是烷基，通常含有 1 至 60 个碳原子，m 是 0 至 10，当 $m > 0$ 时，X 基团之一可以是 H；各 p 独立地为 0、1、2 或 3，优选 1；所有 R^1 基团中的碳原子总数通常为至少 7。当 n 为 0 时，M 被 H 替代以形成未中和的酚类 $-\text{OH}$ 基团。优选的金属离子 M 是一价金属离子，例如锂、钠、钾，以及二价离子，例如钙或镁。在美国专利 No. 6,310,009 中更详细描述了水杨苷衍生物及其制备方法。

[0104] Salixarate 清净剂可以以包含至少一个式 (I) 或式 (II) 的单元的基本线型的化合物为代表：

[0105]



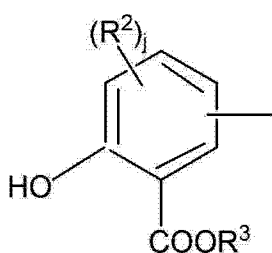
(I)



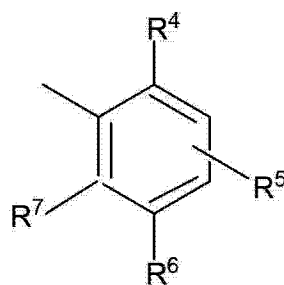
(II)

[0106] 该化合物的各端具有式(III)或(IV)的端基：

[0107]



(III)



(IV)

[0108] 此类基团通过二价桥连基 A 连接,其对于各个连接可以相同或不同。在上式 (I) - (IV) 中, R^3 是氢或烃基; R^2 是羟基或烃基,且 j 是 0、1 或 2; R^6 是氢、烃基或杂取代的烃基; R^4 是羟基且 R^5 和 R^7 独立地为氢、烃基或杂取代的烃基,或者 R^5 和 R^7 都是羟基且 R^4 是氢、烃基或杂取代的烃基;条件是 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个是含有至少 8 个碳原子的烃基;且其中该分子平均含有至少一个单元(I)或(III)和至少一个单元(II)或(IV),且该组合物中单元(I)和(III)的总数与单元(II)和(IV)的总数的比率为 0.1:1 至 2:1。二价桥连基“A”在每次出现时可以相同或不同,包括 $-\text{CH}_2-$ (亚甲桥) 和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (醚桥),它们任一者可衍生自甲醛或甲醛对等物(例如低聚甲醛、福尔马林)。在美国专利 No. 6,200,936 和 PCT 公开 W0 01/56968 中更详细描述了 Salixarate 衍生物及其制备方法。据信, salixarate 衍生物具有主要为线型的结构,而非大环结构,但术语“salixarate”意在包括这两种结构。

[0109] 在无油基础上,清净剂的量通常为 0.1 至 5.0 重量%。由于许多清净剂含有 30-50% 稀释剂油,这相当于例如大约 0.2 至 12 重量%的市售油稀释的清净剂。在另一些实施方案中,清净剂的量可以为 0.2 至 4.0 重量%或 0.3-3.0 重量% (无油)。在某些实施方案中,如果使用含钠清净剂,则该清净剂可以是高碱性碳酸钠清净剂,且其量可以为 0.05 至 0.5 重量%,或 0.1 至 0.3,或 0.15 至 0.25 重量% (无油)。

[0110] 显而易见的是,该清净剂可通常基于任何上述金属以及其它金属。因此,钛基清净剂也可行。因此,尽管某些清净剂可能含有钛,但在某些实施方案中,可存在的清净剂不是含钛清净剂。也就是说,尽管在该润滑剂中可能存在或不存在含 Ti 的清净剂,但在某些实施方案中,可存在不同或另外的不含钛的清净剂。当然,已认识到润滑剂内的金属离子可能从一种清净剂迁移至另一种,以致如果最初添加不是钛清净剂的清净剂,在一段时间后,其一些分子可能变得与 Ti 离子结合。存在不是含 Ti 清净剂的清净剂应当不会由于在此类清

净剂中存在这样附带的转移的 Ti 离子而被否定。

[0111] 在本发明的组合物中可包括粘度改进剂(有时也称作粘度指数改进剂或粘度改性剂)。粘度改进剂通常是聚合物,包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、氢化的二烯聚合物、聚烷基苯乙烯、酯化的苯乙烯-马来酸酐共聚物、氢化的链烯基芳烃-共轭二烯共聚物和聚烯烃。所公开技术的那些之外(它们也具有分散和/或抗氧化性质)的多官能粘度改进剂是已知的,并可任选与本发明的产品一起使用。

[0112] 本发明的润滑油中可任选使用的其它添加剂包括倾点下降剂、极压剂、抗磨剂、颜色稳定剂和防沫剂。

[0113] 本发明的组合物中可包含的极压剂以及腐蚀和氧化抑制剂有例如氯化脂族烃、有机硫化物和多硫化物、磷酸酯(包括二烃和三烃亚磷酸酯)和钼化合物。

[0114] 本文所述的各种添加剂可以直接添加到该润滑剂中。但是,在一个实施方案中,它们可以用浓缩物形成量的基本惰性的通常为液体的有机稀释剂(例如矿物油或合成油,例如聚 α 烯烃)稀释,以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物通常包含 0.1 至 80 重量%的本发明组合物,并还可含有本领域中已知的或如下描述的一种或多种其它添加剂。可以使用如 15%、20%、30%或 50%或更高的添加剂浓度。“浓缩物形成量”通常是指比全配制润滑剂中存在的量小的油或其它溶剂的量,例如小于 85%或 80%或 70%或 60%。可以通过通常在升高的温度,通常最多 150℃或 130℃或 115℃,将所需组分混合在一起来制备添加剂浓缩物。

[0115] 因此,所公开技术的润滑组合物在用于润滑机械装置(例如发动机传动系统,例如车辆中的传动系统的活动部件)的表面(包括内燃机部件的内表面)时,可防止发动机性能、发动机磨损、发动机清洁、沉积物控制、可过滤性、和发动机油氧化中的一个或多个性质的变差。这种表面可因而被认为含有润滑剂组合物涂层。

[0116] 要润滑的内燃机可包括以汽油为燃料的发动机、火花点火发动机、柴油机、压缩点火发动机、二冲程循环发动机、四冲程循环发动机、油底壳润滑发动机、燃料润滑发动机、天然气发动机、船用柴油机和固定发动机。可使用这样的发动机的车辆包括汽车、卡车、越野车、水上运载工具、摩托车、全地形车辆和雪上摩托车。在一个实施方案中,该润滑发动机是重型柴油机,其可包括如本领域技术人员公知的油底壳润滑的二冲程或四冲程循环发动机。这样的发动机可具有大于 3、大约 5 或大于 7 升的发动机排量。

[0117] 本文所用的术语“烃基取代基”或“烃基”以本领域技术人员公知的其普通含义使用。具体而言,其是指具有直接与分子的其余部分连接的碳原子并具有主要为烃性质的基团。烃基的实例包括:

[0118] 烃取代基,即脂族(例如烷基或链烯基)、脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-和脂环族-取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中经由该分子的另一部分完成该环(例如两个取代基一起形成环);

[0119] 取代的烃取代基,即,含有在本发明的情况下不会改变该取代基的主要为烃性质的非烃基团(例如卤基(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)的取代基;

[0120] 杂取代基,即,在具有主要为烃性质的同时在本发明的情况下在本来由碳原子构成的环或链中含有非碳基团的取代基。杂原子包括硫、氧、氮,并包括如吡啶基、呋喃基、噻

吩基和咪唑基之类的取代基。一般而言,对于烃基中的每 10 个碳原子,存在不多于两个、优选不多于一个的非烃取代基;通常,烃基中没有非烃取代基。

[0121] 已知的是,上述一些材料可能在最终制剂中相互作用,以致最终制剂的组分可能不同于最初添加的那些。例如,金属离子(例如清净剂的金属离子)会迁移到其它分子的其它酸性或阴离子位点上。由此形成的产物(包括在其预期用途中使用所公开的技术的组合物时形成的产物)可能不容易描述。但是,所有这样的变体和反应产物都包括在所公开的技术的范围内;所公开的技术包括通过混合上述组分制成的组合物。

实施例

[0122] 配制物 A. 在不存在和存在外加钛的情况下制备润滑剂配制物。该配制物含有下列组分:

[0123] 100 重量份 API 第 2 类基础油料,130N 和 260N;

[0124] 15 份商业苯乙烯-异戊二烯粘度改进剂,包括商业材料中存在的稀释剂油组分;

[0125] 0.2 份酯化的马来酸酐/苯乙烯共聚物倾点下降剂(含有大约 54%稀释剂油)

[0126] 7.2 份琥珀酰亚胺分散剂(包括 50%稀释剂油)

[0127] 3.04 份多种高碱性磺酸钙、苯酚钙和 salixarate 钙盐清净剂(各自包括 27%至 51%稀释剂油)

[0128] 1.51 份抗氧化剂(硫化的烯烃-硫化的狄尔斯阿德耳加合物)、受阻酚酯和二(烷基芳基)胺

[0129] 0.98 份二(仲)烷基二硫代磷酸锌(包括 9%稀释剂油)

[0130] 0.01 份商业防沫剂

[0131] 1.05 份附加稀释剂油

[0132] 将上述配制物用异丙醇钛最终处理(top-treated),以提供下表中所示的量的 Ti 浓度。

[0133]

实施例	Ti, ppm
1 (参考)	0
2	10
3	25
4	37
5	65
6	96

[0134] 配制物 B. 在不存在和存在外加钛的情况下制备润滑剂配制物。该配制物含有下述组分:

[0135] 93 重量份 API 第 2 类基础油料,SAE-30;

- [0136] 2.8 份琥珀酰亚胺分散剂(包括 49%稀释剂油)
- [0137] 0.7 份二(仲)烷基二硫代磷酸锌(包括 9%稀释剂油)
- [0138] 3.1 份多种高碱性磺酸钙和苯酚钙清净剂(各自包括 27%至 52%稀释剂油)
- [0139] 0.2 份商业酚类抗氧化剂
- [0140] 0.008 份商业防沫剂
- [0141] 0.1 份附加稀释剂油
- [0142] 向配制物 B 中加入如下表中所示的量的异丙醇钛：
- [0143]

实施例	异丙醇钛, 份	Ti, ppm, 计算量
10 (参考)	0	0
11	0.0050	8
12	0.010	17
13	0.020	34
14	0.040	67
15	0.060	101

- [0144] 配制物 C. 在不存在和存在外加钛的情况下制备固定燃气发动机润滑剂配制物。
该配制物含有下述组分：

- [0145] 100 重量份 API 第 2 类基础油料, 600N；
- [0146] 4.24 份琥珀酰亚胺分散剂(包括 40%稀释剂油)
- [0147] 0.30 份二(仲)烷基二硫代磷酸锌(包括 9%稀释剂油)
- [0148] 2.48 份高碱性磺酸钙和苯酚钙清净剂(各自包括 27%至 47%稀释剂油)
- [0149] 2.06 份商业抗氧化剂
- [0150] 0.007 份商业防沫剂
- [0151] 0.29 份附加稀释剂油
- [0152] 向配制物 C 中加入如下表中所示的量的异丙醇钛：

[0153]

实施例	异丙醇钛, 份
16 (参比)	0
17	0.020
18	0.040
19	0.060

- [0154] 向由配制物 A、配制物 B 或配制物 C 制成的各实施例中加入百万分之 40、70、150、

250 或 500 份重量份的钼(以二硫代氨基甲酸钼的形式添加)和 0.3、0.6、1.0、1.6 或 3.0 重量%的受阻酚酯抗氧化剂。

[0155] 向由配制物 A、配制物 B 或配制物 C 制成的各实施例中加入 0.1、0.2、0.3、0.4、0.7、1.5 或 2 重量%的油基酒石酰亚胺或酒石酸的 C12-14 酯。

[0156] 向由配制物 A、配制物 B 或配制物 C 制成的各实施例中加入提供百万分之 100、200、300、400、700、1000 或 2000 份钠的量的含钠清净剂。

[0157] 也单独作为前几段中报道的各实施例制备配制物,不同的是将各实施例中的异丙醇钛换成 2-乙基己醇钛,以在配制物中分别提供相同的钛量。(2-乙基己醇钛的重量%为异丙醇钛的量的大约两倍。)

[0158] 实施例 20-27

[0159] 用下述组分制备基础润滑剂配制物 D:

[0160] 一第 III 类基础油,补充至总共 100%的量

[0161] 7%烯烃共聚物粘度改进剂,包括 90%的油

[0162] 0.2%聚合倾点下降剂,包括 54%的油

[0163] 1.8%高碱性磺酸钙清净剂,包括 42-47%的油

[0164] 4.5%琥珀酰亚胺分散剂,包括 47%的油

[0165] 0.86%二烷基二硫代磷酸锌,大约 10% P,包括 8-9%的油

[0166] 0.1%羟基酸衍生物摩擦改进剂

[0167] 0.01%商业防沫剂(包括稀释剂)

[0168] 1.35%抗氧化剂(芳胺和硫化的烯烃)

[0169] 0.6%受阻酚酯抗氧化剂(C4 酯)

[0170] 0.25%高碱性磺酸钠清净剂,19.4%的 Na,包括 31%的油。

[0171] 用如下表中所示的组分将该基础润滑剂(其已含有 0.6%受阻酚酯抗氧化剂)最终处理(top treated):

[0172]

添加剂	实施例:	20	21	22	23	24	25	26	27
2-乙基己醇钛, %	—	0.28				0.14		0.14	0.093
(Ti, ppm)		240				120		120	80
Sakuralube™ 525 商业二硫代氨基甲酸钼, %	—				0.24		0.12	0.12	0.08
(Mo, ppm)					240		120	120	80
受阻酚酯抗氧化剂(C4 酯)%	—		1.0			0.5	0.5		0.33
(总 C4 酯)		0.6	0.6	1.6	0.6	1.1	1.1	0.6	0.93

[0173] 通过两个加压差示扫描量热(PDSC)测量测试实施例 21 至 27 的润滑剂的氧化稳定性。各试验测量开始显著氧化的时间。试验 I 使用大约 3 毫克样品和在 30 毫升/分钟流速下的 3.5MPa(500psi)氧,在 40°C 开始,逐渐提高至升高的保持温度。试验 II(被称作 L85-99)使用大约 2.8-3.2 毫克样品和 690kPa(100psi)空气(静态),在 50°C 开始,以 40°C /

min 逐渐提高至 210℃的保持温度。试验结果显示在下表中：

[0174]

诱导时间	实施例 :20	21	22	23	24	25	26	27
试验 I (分钟)	67.3	78.9	75.4	183.2	74.0	157.3	200.1	202.7
试验 II (分钟)	105.3	156.4	109.7	176.4	134.9	173.6	202.5	209.4

[0175] 含有 80-120ppm Ti、80-120ppm Mo 和 0.6 至 0.93 受阻酚类抗氧化剂的组合的样品(实施例 26 和 27) 获得了最佳结果。

[0176] 实施例 28-31

[0177] 用下述组分制备基础润滑剂配制物 E (都在无油基础上表示)：

[0178] 一基础油 (s), API 第 III 类, 补充至总共 100%的量

[0179] 1.72%聚合粘度改进剂

[0180] 0.09%聚合倾点下降剂

[0181] 0.89%高碱性磺酸钙清净剂

[0182] 2.17%琥珀酰亚胺分散剂

[0183] 0.52%二烷基二硫代磷酸锌, 大约 11% P

[0184] 0.01%商业防沫剂(包括稀释剂)

[0185] 0.79%抗氧化剂(芳胺和硫化的烯烃)

[0186] 1.0%受阻酚类 C-4 酯抗氧化剂

[0187] 用如下表中所示的组分将该基础润滑剂最终处理(top treated)：

[0188]

添加剂实施例：	28	29	30	31
2-乙基己醇钛，%	-		0.71	0.71
(Ti, ppm)			600	600
酒石酸酯(w/ 混合的 C12、13、14 醇)	-	0.50		0.50

[0189] 对润滑剂配制物施以上述 PDSC 氧化开始试验 L85-99。结果显示在下表中：

[0190]

实施例：	28	29	30	31
诱导时间, 分钟	67	83	83	106

[0191] 结果表明, 尽管单独的 Ti 和单独的酒石酸酯都实现了抗氧化性的一定改进, 但这两种材料的同时存在实现了诱导时间的意外的大提高。在 100ppm Ti 下没有观察到这种效应。

[0192] 实施例 32-37

[0193] 用下述组分制备基础润滑剂配制物 F (都在无油基础上表示)：

- [0194] 一基础油 (s), API 第 II 和 III 类, 补充至总共 100% 的量
- [0195] 0.57% 烯烃共聚物粘度改进剂
- [0196] 0.14% 聚合倾点下降剂
- [0197] 0.79% 二烷基二硫代磷酸锌, 大约 11% P
- [0198] 0.01% 商业防沫剂 (包括稀释剂)
- [0199] 0.99% 抗氧化剂 (芳胺, 硫化烯烃)
- [0200] 0.25% 受阻酚类 C-4 酯抗氧化剂
- [0201] 0.1% 羟基酸衍生物摩擦改进剂
- [0202] 用如下表中所示的组分将该基础润滑剂进一步处理:
- [0203]

添加剂实施例:	32	33	34	35	36	37
琥珀酰亚胺分散剂 (无 Ti), %	2.12	2.12				
钛酸化的琥珀酰亚胺分散剂 1, %			2.12	2.12		
钛酸化的琥珀酰亚胺分散剂 2, %					2.12	2.12
(ppm Ti)			80	80	40	40
高碱性磺酸钙清净剂, %	0.9	0.74	0.9	0.74	0.9	0.74
高碱性磺酸钠清净剂, %		0.17		0.17		0.17
(ppm Na)		423		463		420

[0204] 对润滑剂配制物施以 Komatsu Hot Tube 试验——测量沉积物形成的高温试验。在加热铝块中的玻璃管保持在 280°C。使受试油在 10 毫升 / 分钟空气流下以 0.31 毫升 / 小时流过该管 16 小时。在试验结束时洗涤管, 并以 0-10 级目测评级, 0 是黑色管, 10 是干净的管。结果显示在下表中:

[0205]

添加剂实施例:	32	33	34	35	36	37
KHT 评级	0.5	0	3	9	3.5	9

[0206] 结果表明, 通过 KHT 试验, Na 清净剂的存在对沉积物没有作用。单独的 Ti (40 或 80ppm) 的存在具有适度作用, 将评级改进至 3 - 3.5。但是, Ti+Na 的组合造成显著改进, 至评级 9。

[0207] 上文提到的各文献经此引用并入本文。除了在实施例中或在另行明示之处外, 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应被理解为用词语“大约”修饰。要理解的是, 本文所列的上限和下限量、范围和比率界限可以独立地组合。类似地, 本发明的各要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。本文所用的术语“基本由……构成”允许包括不会实质影响所述组合物的基本和新颖特性的物质。