

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C10M137/04

C10M133/16

//C10N30:06



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99104981.0

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214094C

[22] 申请日 1999.4.9 [21] 申请号 99104981.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.9 [33] GB [31] 9807843.9

[71] 专利权人 英国乙基石油添加剂有限公司

地址 英国英格兰

[72] 发明人 H·T·赖恩 R·I·巴伯

C·R·帕特森

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 润滑组合物

[57] 摘要

使用至少一种摩擦调节剂来降低金属表面的微坑, 包括用包含至少一种摩擦调节剂的润滑组合物来润滑金属表面, 其中该选用的至少一种摩擦调节剂当用来润滑金属表面时减少了微坑。

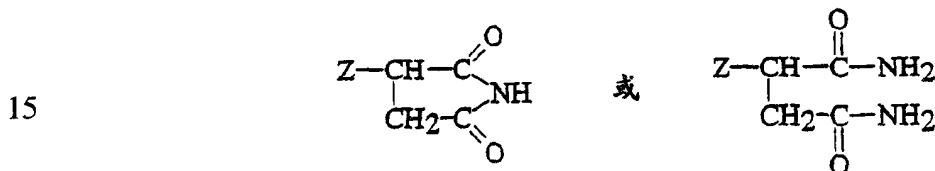
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 至少一种摩擦调节剂用来降低金属表面的微坑的应用，其包括用含有该至少一种摩擦调节剂的润滑组合物来润滑金属表面，其中该选用的至少一种摩擦调节剂当使用上述的润滑组合物来润滑金属表面时减少了微坑，其中该至少一种摩擦调节剂是选自下面至少一种

(a) 无环烷基膦酸 0,0-二(伯烷基)酯，其中伯烷基团是相同或不同的，各自独立的含有 1~4 个碳原子，和其中与磷原子相连的无环烷基含有 12~24 个碳原子且是不含有三键不饱和度的线性烷基；

(b) 亚磷酸氢二烷基酯，其中烷基是相同或不同的不含有三键不饱和度的，独立地含有 8~24 个碳原子的线性脂族烷基基团，或其胺盐；

(c) 具有如下结构式的琥珀酰亚胺：



式中 Z 是  $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}-$  基团，其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相同或不同，各自独立地表示含有 1 至 34 个碳原子的直链或支链烷基，在  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  基团中的碳原子总数为 11 至 35；

(d) 钼化合物；

(e) 通式为  $(\text{R}^3\text{CO})\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$  的脂族单羧酸酰胺，其中  $\text{R}^3$  表示含有 8~24 个碳原子的烷基或链烯基， $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  可以是相同或不同的，各自独立地是氢或高达 7 个碳原子的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的应用，其中该润滑剂组合物是一种齿轮润滑剂组合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的应用，其中该所选择的至少一种摩擦调节剂，当在 130℃ 下用高频往复试验台于 SAE 技术文件 961142 所述的条件下测量时，含有该摩擦调节剂且具有 ISO220 粘度级的润滑剂的摩擦系数为 0.100 或更低。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的应用，其中该摩擦调节剂是十八烷基膦酸二甲基酯。

5. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的应用，其中该摩擦调节剂

是亚磷酸二油酯。

6. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的应用, 其中该摩擦调节剂是 3-C<sub>18-24</sub> 链烯基-2, 5-吡咯烷二酮。

7. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的应用, 其中摩擦调节剂是羧酸钼。

8. 如权利要求 7 所述的应用, 其中该摩擦调节剂是辛酸钼。

9. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的应用, 其中该摩擦调节剂是油酰胺。

10. 如权利要求 1 至 9 中任一项所述的应用, 其中该至少一种摩擦调节剂的用量为基于润滑剂组合物总重量的 0.125~1.0wt%。

11. 权利要求 1 的应用, 该润滑组合物包含无环烷基磷酸 0, 0-(二伯烷基) 酯, 在该基团中所述的伯烷基可彼此相同或不同, 各自独立地含有 1 至 4 个碳原子, 以及在其中键连接到磷原子上的无环烷基含有 12 至 24 个碳原子并且是一种不含炔键不饱和的线性烷基基团, 以及具有下式的琥珀酰亚胺



式中 Z 是 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CH-基团, 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 相同或不同, 各自独立地表示含有 1 至 34 个碳原子的直链或支链烷基, 在 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 基团中的碳原子总数为 11 至 35。

12. 如权利要求 1 的应用, 其中该润滑组合物包含十八烷基膦酸二甲基酯和 3-C<sub>18-24</sub> 链烯基-2-吡咯烷二酮。

13. 如权利要求 7 的应用, 其中该润滑组合物还含有硫化异丁烯特压添加剂。

## 润滑组合物

5 本发明涉及使用摩擦调节剂来降低金属表面如齿轮牙的微坑和含有摩擦调节剂的润滑剂组合物。

微坑是一种表面损伤，主要在硬金属表面的滚-滑接触时发生。有时也称作“结霜”，“灰变”或“脱皮”。它通常发生在滚动元件轴承上，主要是在齿轮牙上，在这一领域它会导致严重的实际问题。微坑会导致更高噪音，加速磨损和更严重的表面损伤，如磨损，以致于  
10 齿轮牙的断裂。人们使用常规润滑剂来降低金属表面相互接触运动时的摩擦，但这些润滑剂不能防止微坑的产生。初始设备厂家需要与常规润滑剂相比能降低微坑量的润滑剂。本发明的目的之一就是满足这一需要。

15 润滑添加剂工业对微坑的意识已经明显增加。德国的 FZG 研究所已经制定了一种测试微坑的方法，称作 FZG 微坑测试。该测试是在与实际使用的齿轮牙具有相同的金属构成和表面外形/粗糙度的齿轮牙上进行的。测试条件（高载荷/低速度）是微坑产生的最佳条件。设备厂家认为 FZG 微坑测试法与实际情况非常吻合。

20 FZG 微坑测试法在标准化的 FZG 测试试验台（根据 CEC L-07-A-71，C 型表面硬化齿轮牙，其表面粗糙度最少 0.4Ra）上进行。该测试具有一用来测定微坑累积的逐级相（stepwise phase）和一用来测定耐微坑性的持久相（endurance phase）。逐级相从 5 级负荷开始一直测试到 10 级负荷，每一级持续 16 小时。在测试前和测试过程中均测试齿轮牙的外形。计算与原始齿轮牙外形的偏差（外形偏差）。  
25 同时还测定微坑百分度（产生微坑的齿轮牙的百分数）和齿轮的重量损失。逐级相后进行持久相测试，在 8 级负荷下进行 80 小时，然后在 10 级负荷下直至破坏。再次测定与原始齿轮牙外形的偏差（最大 20 $\mu$ m），微坑度和重量损失。工业上特别可接受的结果是在 10 级负荷下通过逐级相测试。这相当于在 10 级负荷后外形偏差低于 7.5 $\mu$ m，  
30 微坑度小于 15%（大约），重量损失少于 15mg（大约）。在持久相下仍然运行也是所希望的。

本发明是基于我们惊讶地意识到使用在其中加入某些摩擦调节剂

的润滑组合物能导致改善的微坑性能，也就是说微坑减少了。相应地，本发明涉及使用至少一种摩擦调节剂来降低金属表面的微坑，包括用包含至少一种摩擦调节剂的润滑组合物来润滑金属表面，其中该选用的至少一种摩擦调节剂当使用上述的润滑组合物来润滑金属表面时减少了微坑。

金属表面可以是齿轮牙的表面，在此情况下向所配制的齿轮润滑组合物中加入至少一种润滑调节剂。

本说明书中术语“摩擦调节剂”是指通常用于润滑剂组合物中以减少摩擦的添加剂化合物。实施本发明时有用的摩擦调节剂是本领域所熟知的。

根据本发明，已经发现只有某些摩擦调节剂能用来达到所需的降低微坑的技术效果。任何给定的摩擦调节剂的降低微坑的效果可以通过将使用含有该摩擦调节剂的润滑组合物来润滑金属表面时所观察到的微坑量与使用不含有该摩擦调节剂的润滑组合物来润滑相同的金属表面时（在相同条件下）所观察到的微坑量对比来评价。FZG微坑测试法可用来评价润滑剂组合物的相对性能。

另一种用来确定合适的摩擦调节剂的方法是参考含有该摩擦调节剂的润滑剂的摩擦系数。已经发现可以选用的该至少一种摩擦调节剂，当在 130℃ 下用高频往复试验台（HFRR）（high frequency reciprocating rig）于 SAE 技术文件（SAE Technical Paper）961142 所述的条件下测量时，含有该摩擦调节剂且具有 ISO220 粘度级的润滑剂的摩擦系数为 0.100 或更低。因此可用 HFRR 测试法来筛选有用的摩擦调节剂。具有 ISO 220 粘度级且可用来筛选摩擦调节剂的润滑剂组合物可以通过混合常用的含硫或含磷齿轮添加剂混合剂（package）和 40℃ 下粘度在  $1.98 \times 10^{-1}$  至  $2.42 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$  之间（198 至 242cSt）的基础油制得。合适的添加剂混合剂包括那些含有 15~75wt%，优选 45~65wt% 的硫化异丁烯，0~25wt%，优选 3~15wt% 的含磷抗磨剂，0~60wt%，优选 5~25wt% 的羧基型或曼尼期型无灰分散剂，0~20wt%，优选 1~10wt% 的防锈防蚀剂，0~20wt%，优选 1~10wt% 的表面活性剂和稀释油的混合剂。这些添加剂混合剂可以买到。添加剂混合剂以常规用量使用。适于用来配制组合物的基础油包括由 51wt% ESSO 600SN 和 49wt% 2500Brightstock 组成的混合物。有用的

添加剂混合剂在 EP-A-0744456 和 EP-A-0812901 中有描述。

已发现许多不同级别的摩擦调节剂均可用于本发明中。其中可以提到的有膦酸酯，亚膦酸酯，脂族琥珀酰亚胺，钼化合物以及酰胺。

有用的膦酸酯包括磷酸 0,0-二(伯烷基)无环烃酯，其中伯烷基团是相同或不同的，各自独立的含有 1~4 个碳原子，其中的与磷原子相连的无环烃基含有 12~24 个碳原子且是不含有三键不饱和度的线性烃基。这些化合物包括烃基膦酸 0,0-二甲酯，烃基膦酸 0,0-二乙酯，烃基膦酸 0,0-二丙酯，烃基膦酸 0,0-二丁酯，烃基膦酸 0,0-二异丁酯，以及类似的两个烷基基团不同的化合物，例如烃基膦酸 0-乙基 0-甲基酯，烃基膦酸 0-丁基-0-丙基酯，和烃基膦酸 0-丁基 0-异丁基酯，其中每种物质的烃基基团是线性的且是饱和的或含有一个或多个烯烃双键，每个双键优选是内部双键。优选其中两个 0,0-烷基基团等同的化合物。也优选其中与磷原子相连的烃基基团含有 16~20 个碳原子的化合物。优选的这一类的摩擦调节剂是十八烷基膦酸二甲酯。可用于本发明的膦酸酯在 USP4, 158, 633 中有描述。

有用的亚膦酸酯在 W088/04313 中有描述。这些亚膦酸酯包括亚膦酸氢二烃酯，其中烃基是相同或不同的不含有三键不饱和度的，独立地含有 8~24 个碳原子的线性脂族烃基，以及这些亚膦酸酯的胺盐。这些亚膦酸酯通常含有线性脂族烃基基团，每个基团含有 12~24，优选 16~20 个碳原子。也优选亚膦酸氢二烃酯中至少 50% 的烃基基团含有至少一个内部双键。优选使用亚膦酸二油醇酯。

优选前述的亚膦酸氢二烃酯的胺盐是其中胺的脂族基团是含有 8~24 个碳原子，例如 16~20 个碳原子的线性伯脂族基，且其中至少 50% 的脂族基团含有一个或多个内部双键。

可用于本发明的琥珀酰亚胺包括如下结构式的那些：



30

其中 Z 是 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CH-基团，其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是相同或不同的各自独立地代表直链或支链的含有 1~34 个碳原子的烃基，且基团 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 中总碳

原子为 11-35。这些化合物在 EP-A-0020037, EP-A-0389237 和 EP-A-0776964 中有描述。

5 自由基 Z 可以是, 例如, 1-甲基十五烷基, 1-丙基十三碳烯基, 1-戊基十三碳烯基, 1-十三烷基十五碳烯基, 或 1-十四烷基二十碳烯基。优选 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 基团中碳原子数为 16-28, 通常为 18-24。特别优选 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 基团中总碳原子数为约 20 或约 22。优选琥珀酰亚胺是 3-C<sub>18-24</sub> 链烯基-2, 5-吡咯烷二酮。该琥珀酰亚胺的一个例子含有 18-24 个碳原子的链烯基团的混合物。

10 有用的钼化合物在 USP5650381 中有描述。这些化合物通常基本上不含有活性硫。合适的化合物的例子有如 U. S. P. 3285942 中所描述的乙二醇钼酸盐配合物, U. S. P. 4832857 中所描述的含有钼的高碱性的碱金属和碱土金属磺酸盐、酚盐和水杨酸盐组合物, U. S. P. 4889647 中所述的用脂肪油、二乙醇胺和钼源反应制备的钼配合物, U. S. P. 5137647 中所描述的由脂肪酸和 2-(2-氨基乙基)氨基乙醇反

15 应制备的含钼化合物, U. S. P. 5143633 中所描述的由胺、二胺、烷氧基化胺、乙二醇和多元醇制备的高碱性钼配合物和 U. S. P. 5412130 中所描述的 2, 4-杂原子取代-氧化钼-3, 3-二噁环烷烃。

钼盐, 如其羧酸盐是优选的钼化合物。用于本发明的钼盐可以是完全脱氢的(在制备过程中完全脱去了水), 或是部分脱氢的。它们

20 可以是相同阴离子的盐或混合盐, 意思是它们是由多种类型的酸形成的。可以提到的合适的阴离子的例子有氯离子, 羧酸根, 硝酸根, 磺酸根, 或别的任何阴离子。

羧酸钼优选是如含有 4-30 个碳原子的单羧酸的。这些酸可以是

25 烃脂族的, 脂环的或芳香羧酸。具有 4-18 个碳原子的脂族单羧酸是优选的, 尤其是具有 6-18 个碳原子的烷基的脂族单羧酸。脂环酸通常含有 4-12 个碳原子。芳香酸通常含有一个或两个稠环并含有 7-14 个碳原子, 其中羧基可以是直接连接在环上, 也可以不是的。羧酸可以是含有 4-18 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸。可用来制备羧酸钼的羧酸的例子包括丁酸, 戊酸, 己酸, 庚酸, 环己烷基羧酸, 环葵

30 酸, 环烷酸, 苯乙酸, 2-甲基己酸, 2-乙基己酸, 辛二酸, 辛酸, 壬酸, 葵酸, 十一酸, 肉桂酸, 十三酸, 肉豆蔻酸, 十五酸, 十六酸, 亚麻酸, 十七酸, 硬脂酸, 油酸, 十九酸, 二十酸, 二十一烷酸, 二

十二烷酸, 和芥酸。优选的羧酸钼是辛酸钼。

有用的羧酸酰胺包括脂族单羧酸酰胺。这些酰胺可用分子式  $(R^3CO)N(R^4)(R^5)$  来代表, 其中  $R^3$  表示含有 8~24 个碳原子的烷基或链烯基,  $R^4$  和  $R^5$  可以是相同或不同的, 各自独立地是氢或高达 7 个碳原子的烷基。通常,  $R^3$  代表  $C_{14-18}$  烷基自由基。这种酰胺在 USP4280916 中有描述。这类中优选的摩擦调节剂是油酰胺 (oleamide)。

用于本发明的摩擦调节剂可以买到或通过应用或改造现有方法制备。

所用至少一种摩擦调节剂的用量至少足以使其发挥其所期望的降低微坑的性能。该 (这些) 摩擦调节剂通常以常规用量使用。通常, 所用摩擦调节剂的总浓度为基于润滑组合物总重量的 0.125~1wt%。优选摩擦调节剂的总量为 0.15~0.75wt% (重量), 更优选为约 0.5wt%。

可以使用摩擦调节剂的混合物。这样的话, 可以联合使用相同或不同类型的摩擦调节剂。例如, 通过联合使用十八烷基膦酸二甲基酯和 3- $C_{18-24}$  链烯基-2,5-吡咯烷二酮得到了令人满意的结果。使用摩擦调节剂的混合物时, 其总量如上所述。

重要的是, 至少一种所用的摩擦调节剂在所用的用量下是可充分溶解于润滑剂组合物的。同样重要的是至少一种摩擦调节剂与润滑组合物中别的常用组分是可充分相容的。这些组分包括分散剂、去垢剂、抗氧化剂、特压添加剂, 抗磨剂、抑泡剂、粘度指数改进剂、倾点下降剂。这些添加剂本身以常规用量使用。

本发明中用来配制润滑剂组合物的基础油可以是天然的或合成的, 或它们的混合物。有用的基础油在本领域是公知的。润滑剂组合物通过以已知的方法混合各组分配制。用以改善微坑性能的至少一种摩擦调节剂可以在配制润滑剂时加入。或者该至少一种摩擦调节剂以最高量加入以改善或促进现有的配制好的润滑剂组合物的微坑性能。

本发明还提供了与常规润滑剂相比具有优良微坑性能的润滑剂组合物。在一个实施方案中本发明提供了一种含有一种如上所述的无环烷基膦酸 0,0-(二伯烷基)脂和一种如上所述的琥珀酰亚胺的润滑剂组合物。优选该组合物含有十八烷基膦酸二甲基酯和一种 3- $C_{18-24}$  链烯

基-2-吡咯烷二酮。在另一个实施方案中，该组合物含有一种羧酸钼，如辛酸钼，和硫化异丁烯特压添加剂。该组合物也可以包含一种或多种如上所述的别的添加剂组分。

下面通过实施例来叙述本发明。

### 5 实施例 1-7

通过混合如下表 1 所列的组分制备润滑剂组合物。含硫和含磷齿轮添加剂混合剂具有如下组成：

	50 wt%	硫化异丁烯（特压添加剂）
	8 wt%	混合的磷酸和亚磷酸抗磨剂
10	17.5 wt%	磷酸化、硼酸化琥珀酰亚胺分散剂
	9 wt%	防锈剂混合剂
	2.6 wt%	防蚀剂
	0.5 wt%	消泡剂
	0.15wt%	防乳化剂
15	1.5wt%	3-C <sub>18-24</sub> 链烯基-2,5-吡咯烷二酮
	余量	基础（稀释）油

基础油是 ESSO ISO 220。每一组合物的粘度级是 ISO 220。

表 1

组分	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
辛酸钼	-	-	-	0.50%	-	-	-
十八烷基膦酸二甲 基酯	-	-	-	-	0.50%	0.25%	0.50%
亚磷酸二油酯	-	-	-	-	-	-	-
3-C <sub>18-24</sub> 链烯基- 2,5-吡咯烷二酮	-	-	0.25%	-	-	0.25%	0.50%
油酰胺	-	-	0.20%	-	-	-	-
含硫/磷齿轮混合 剂	2.5%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%

20 每一组合物的摩擦系数在 130℃ 用 HFRR 根据 SAE 技术文件 961142 所述的条件下测定（球直径 6mm，负荷 4N，频率 20Hz，冲程长 1mm，球

和平台 ANSI 52100 钢)。每一组合物的 HFRR 摩擦系数示于表 2。对每种组合物根据 CEC-L-07-A-71 进行 FZG 微坑测试。所得结果也示于表 2。

5 摩擦调节剂在润滑剂组合物中的溶解性/相容性通过目测组合物的外观确定。沉淀的出现表明差的溶解性/相容性。表 2 报道了溶解性/相容性的程度。

在 10 级负荷后测定微坑百分度和重量损失。重量损失通过比较所测试的齿轮的初始重量和 10 级负荷后齿轮的重量来决定。结果也示于表 2 中。

10

表 2

实施例	1	2	3	4	5	6	7
HFRR	0.110	0.109	0.102	0.087	0.094	0.098	0.091
FZG	10 失败	9 失败	未完成	10 通过	10 通过	10 通过	10 通过
溶解性/ 相容性	良好	良好	差	令人满意	令人满意	令人满意	令人满意
微坑百分 度*	-	18.0	-	12.0	8.62	8.43	9.40
重量损失 (mg)*	-	22	-	9	10	11	15.0

## \*10 级负荷后

在此表中，FZG 结果以负荷级的形式给出（逐级相）。使用  $7.5\mu\text{m}$  的外形偏差来区别在任意给定负荷级下的通过和破坏结果。例如，实施例 1 和实施例 2 分别给出“10 失败”和“9 失败”结果，说明其外形偏差分别在 10 级负荷（实施例 1）和 9 级负荷（实施例 2）后偏差超过了  $7.5\mu\text{m}$ 。而另一方面，实施例 4~7 给出了“10 通过”的 FZG 结果，表明在 10 级负荷后外形偏差没有超过  $7.5\mu\text{m}$ 。

15 表 2 的结果表明，HFRR 测试所得到的摩擦系数可以用来预测那一种或那几种摩擦调节剂可用来改善微坑性能。低于 0.100 的 HFRR 结果是能改善微坑性能的摩擦调节剂的指标。

20 用于实施例 1 和 2 的润滑剂组合物是常规齿轮润滑剂。该组合物具有相当的防微坑性，在 10 级负荷（实施例 1）和 9 级负荷（实施例 2）后超过了  $7.5\mu\text{m}$  的界限。对于实施例 3，微坑测试在 6 级负荷后

未完成，因为发现所测试的组合物含有沉淀。这强调了所用的摩擦调节剂在所用的用量下需要充分溶解/相容。实施例 4-7 所用的组合物代表本发明，并给出了与实施例 1 和 2 的常规润滑剂组合物相比改善的 FZG 结果“10 通过”。一致的“10 通过”结果在工业上是非常可以接受的。实施例 4-7 还表明可接受的低水平的微坑百分度和重量损失。

#### 实施例 8

为确认摩擦调节剂的筛选程序的准确性，将一油酸甘油酯，一种已知具有较差的防微坑性能的摩擦调节剂，用于粘度级为 ISO 220 的润滑剂组合物中，并用 HFRR 测试（根据 SAE 技术文件 961142）测试所得组合物。所得 HFRR 结果为 0.114，也就是说，远高于极限值 0.100。

#### 实施例 9 和 10

用使用不同的含硫和含磷齿轮添加剂混合剂的组合物来重复 HFRR 筛选程序。基础油是 ESSO ISO 220。配制好的组合物的粘度级是 ISO220。不同组分的用量和所得的 HFRR 结果示于下表 3 中。

表 3

组分	实施例	
	9	10
十八烷基膦酸二甲基脂	-	0.25%
3-C <sub>18-24</sub> 链烯基-2,5-吡咯烷二酮	-	0.25%
含硫/磷齿轮混合剂	2.0%	2.0%
HFRR	0.105	0.070

实施例 9 的 HFRR 结果超过了 0.100，这与表 1 的实施例 1 和 2 的 HFRR 结果相一致。用于实施例 10 的组合物含有已知具有改善微坑性能的摩擦调节剂混合物（见表 2 的 6 的结果）。实施例 10 的 HFRR 结果低于 0.100。这与使用了另一种齿轮添加剂混合剂来配制测试用的组合物的表 2 的实施例 6 的 HFRR 结果相一致。这表明即使是在使用不同的齿轮添加剂混合剂来配制润滑剂组合物的情况下 HFRR 筛选程序仍然是有用的摩擦调节剂的指示。