



[12] 发明专利申请公开说明书

C10M 153/02
/(C10M
153/02, 125 : 12)
C10N 30 : 00

[11] CN 87 1 00331 A

CN 87 1 00331 A

[43] 公开日 1987年9月16日

(21) 申请号 87 1 00331

(22) 申请日 87.1.20

(30) 优先权

(32)86.1.21 (33)US (31)820860

(71) 申请人 鲁布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州 44092

(72) 发明人 戴维德·厄吉尼·里波

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陈季壮 罗英铭

(54) 发明名称 用于控制粘度的含过渡金属元素的润
滑剂组合物

(57) 摘要

一种含微量某种油溶性或油分散性金属化合物的
润滑剂, 该化合物在易积累烟灰的环境中能阻滞润
滑剂粘度增大的速度。

权 利 要 求 书

1. 一种润滑剂组合物，它包括一种润滑剂性油；一种分散剂；和一种微量的油溶性或油分散性的金属化合物，其用量为足以阻滞用于柴油机时因烟灰引起的油的粘度增大的速度，其中金属化合物含有一种选自锰、钛、钴、铜、钒、镍、钨、钼、铬、及其混合物的金属。

2. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中润滑粘性油占组合物重量的大约75% ~ 大约99.5% 。

3. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物按金属计算占组合物的大约30ppm ~ 大约500ppm。

4. 权利要求1 的润滑剂组合物，其总碱值为大约0 ~ 大约25。

5. 权利要求1 的润滑剂组合物基本上无铅。

6. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种磺酸盐。

7. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种羧酸盐。

8. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种磷酸盐。

9. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种水杨酸盐。

10. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种石碳酸盐。

11. 权利要求1 的润滑剂组合物含有一种占组合物重量大约5% ~ 大约15% 的粘度改进剂。

12. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物含有一种选自锰、钛、钴、及其混合物的组成部分。

13. 权利要求1 的润滑剂组合物，其中金属化合物含有一种选自铜、铬、及其混合物的组成部分。

14. 权利要求7 的润滑剂组合物，其中羧酸盐是一种每个羧基带有大约6 ~ 大约30个碳原子的脂肪酸盐。

15. 权利要求12的润滑剂组合物，其中金属化合物含有锰。

16. 权利要求12的润滑剂组合物，其中金属化合物含有钛。

17. 权利要求1的润滑剂组合物，其中分散剂选自含磷的烯烃聚合物，胺分散剂，Mannich分散剂，以及羧酸、磺酸、有机磷酸的碱金属和碱土金属盐。

18. 权利要求7的润滑剂组合物，其中羧酸是从一种支链脂肪酸得到。

19. 权利要求17的润滑剂组合物，其中分散剂占组合物重量的大约0.05% ~ 大约20%。

20. 权利要求1的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种环烷酸盐。

21. 权利要求1的润滑剂组合物，其中金属化合物按金属计算，占组合物的大约35ppm ~ 大约350ppm。

22. 权利要求1的润滑剂组合物还含有一种锌化合物。

23. 一种润滑剂组合物，它包括一种主要量的润滑剂粘性油和含大约30ppm ~ 大约500ppm金属的油溶性或分散性金属化合物，后者能阻滞用于柴油机时由烟灰引起油粘度增大的速度，其中金属化合物含有一种选自锰、钛、钴、铬、钒、镍、钨、钼、以及它们的混合物的金属。

24. 权利要求23的润滑剂组合物，其总碱值是0 ~ 大约25。

25. 权利要求23的润滑剂组合物含有一种分散剂。

26. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种羧酸盐。

27. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种磷酸盐。

28. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种水杨酸盐。

29. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种石碳酸盐。

30. 权利要求23的润滑剂组合物含有一种占组合物重量的大约5% ~ 大约15%的粘度改进剂。

31. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种选自锰、钛、钴、及其化合物的金属。

32. 权利要求26的润滑剂组合物，其中羧酸盐是一种每个羧基带有大

约6 ~ 大约30个碳原子的脂肪酸盐。

33. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种环烷酸盐。

34. 权利要求31的润滑剂组合物，其中金属化合物是锰。

35. 权利要求26的润滑剂组合物，其中羧酸盐是一种支链脂肪酸得到。

36. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物是一种磺酸盐。

37. 权利要求23的润滑剂组合物，其中金属化合物里的金属占组合物的大约35ppm ~ 大约350ppm。

38. 权利要求25的润滑剂组合物，其中分散剂占组合物重量的大约0.1 % ~ 大约15% 。

39. 权利要求23的润滑剂组合物基本上无铅。

40. 权利要求23的润滑剂组合物还含有一种锌化合物。

41. 权利要求25的润滑剂组合物，其中分散剂选自含磷的烯烃聚合物，胺分散剂，Mannich分散剂，以及羧酸、磺酸、有机磷酸的碱金属和碱土金属盐。

42. 一种在易于积累烟灰的润滑剂体系中阻滞由烟灰引起润滑剂粘度增大的速度的方法，它包括把一种金属化合物引入一种滑润剂的步骤，其中金属选自锰、钛、钴、铜、钒、镍、钨、铬、钼、及其化合物，其用量为足以阻滞粘度增大的速度。

43. 权利要求42的方法，其中金属化合物含有的金属锰占润滑剂的大约30ppm ~ 500ppm。

44. 权利要求42的方法，其中金属化合物含有锰。

45. 权利要求42的方法，其中金属化合物含有钛。

46. 权利要求42的方法，其中金属化合物含有钴。

用于控制粘度的含过渡金属元素的润滑剂组合物

本发明是关于润滑剂组合物，具体地说是关于控制柴油机中润滑剂的粘度。

润滑剂，尤其是用在低速、高扭矩运转中的柴油机润滑剂在长时间使用下具有粘度增大的缺点。这种粘度的增大表现为不但柴油机内的润滑剂粘度逐渐开始加大，而且粘度的增长速度随时间加速增大。最终，粘度变得非常高，从而使内燃机内的油的流动受到限制。

第二种因素是油槽内的润滑剂逐渐变稠并且变的不起润滑作用。当增稠的润滑剂不能通过油泵油嘴时，内燃机就发生了故障。

因此，粘度增大导致内燃机不能允许的磨损，尤其是在寒冷的条件下。避免粘度增长过快所造成损坏的主要预防措施是从油槽中排出少量的油和保持润滑剂的粘度。那么，问题变成如何确定正确的时间间隔检查贮油槽。随着粘度加速增长，检查润滑剂粘度的时间间隔必须更小，以保证内燃机不发生故障。

在一篇题为“在Mack T-7内燃机试验中润滑油的稠化”（Covitch, Humphrey 和 Ripple 著）的论文中已经指出，可将不同的化合物加入到柴油润滑剂中限制润滑剂稠化。这篇论文在SAE燃料和润滑油会议（Tulsa, Oklahoma, 1985.10.23）上宣读。它讲述了在柴油机中作为不完全燃烧的产物产生的烟灰(soot)如何进入润滑油中。曲轴箱中存在烟灰与润滑剂粘度的增大和粘度增大的速度有关。

在Koch等人的申请（申请日1985年9月24日，申请号_____，美国代理人卷号L-2226 B）中已经建议，各种过渡金属元素的曼尼期（Mannich）碱的复合物可用于燃料中。Koch等人还建议，席夫

(Schiff)碱可引入其组合物中。Dorer等人在未决申请(申请日1983年10月5日,申请号 ,美国代理人卷号L-2161 B)中建议,含锰的盐和含铜的烃溶性盐的混合物可用作燃料添加剂,以降低内燃机排出的废粒子的燃点。

美国申请号 (申请人Ripple,申请日1985年9月19日,美国代理人卷号L-2238 R)中,描述了含碱金属盐作为添加剂的柴油润滑剂,它使柴油机中不希望的粘度增加降低到最小。该申请进一步描述了用于柴油机曲轴箱的润滑油的分散剂。在Tupa的申请(美国专利申请号 ,申请日1984年8月30日,美国代理人卷号2176 B)中披露了含过渡金属元素的烃溶性组合物,它含有无灰分散剂和酚醛抗氧化剂。

1978年6月6日批准的美国重新发行专利29,661(申请人Hendrickson)中描述了一种试验性组合物,它包括SAE中性精制油(含琥珀酰亚胺分散剂),石碳酸钙,以及作为氧化催化剂的一种金属环烷酸盐的煤油溶液,而所谈的金属包括铜,铁,锡,锰和铅。在Hendrickson专利中,包含金属的目的显然是为了迅速提高油的氧化性,并把它作为所使用的分散剂有效性试验的一部分。

1985年7月16日颁布的美国专利4,529,408(申请人Yan)建议,通过在每千份煤中包含几份的一种金属可使煤的燃烧得到改善,灰腐蚀得到改进,而且污物和灰渣得到减少。Yan提出的添加物包含有自二氧化锰,氧化铁,锰颗粒,沙子以及它们的混合物中选出的一种物质。

1983年10月25日颁布的美国专利4,411,774(申请人Johnson)提出,废油中每百万浓度中含有几份不同的金属,其中包括锡、铅、铜、铝、铁、铬、锌、镁、镍、钡、钠、钙、钒、钼、硼和锰。按照Johnson的说法,废油中还可含有硅、磷,还可能含有银。

1977年9月20日颁布的美国专利4,049,562(申请人Hotten)提出,在含铜、铁、锰、铅和铬的环烷酸盐的一种溶液存在下,可测试油的抗氧化

活性。该专利进一步指出，预期将在用过的柴油机曲轴箱油中发现散布的金属。

1978年10月24日颁布的美国专利4,122,033(申请人 Black)描述了用作氧化抑制剂的各种过渡金属元素。1972年3月28日颁布的美国专利3,652,616(申请人Watson)描述了含有金属诸如锌、锰、铬、铜、钴、钒、钛、钼、银、镉、钨或汞的燃料和润滑剂组合物。1981年2月25日公告的欧洲申请0024146(申请人 Colelough)披露了用铜作为润滑剂中的抗氧化剂。

本发明已经发现，在柴油机润滑剂组合物中可以油溶性的形式使用比较少量的某种过渡金属元素，以大大减少与粘度增大和粘度增大的速度(加速)有关的烟灰。本发明的组合物在受到粘度迅速加大危害的柴油中特别有效。

在整个说明书和权利要求书中，除特别指出外百分比和比率都是以重量计，温度是摄氏度，压力是采用千帕(Kpa)计。本篇申请所引用的参考文献适用于本发明，在此一并作为参考。

本发明的特征是一种润滑剂组合物，它包括一种润滑剂粘性油；一种分散剂；以及一种微量的油溶性或油分散性的金属化合物，其用量为足以阻滞由烟灰引起的、当油用于柴油机时其粘度增大的速度，其中的金属化合物含有一种选自锰、钛、钴、铬、钒、镍、钨、钼及其混合物的金属。

本发明另一个实施方案是一种润滑剂组合物，它主要包括一种润滑剂粘性油和含有大约30ppm ~ 大约500ppm金属的油溶性或油分散性的金属化合物，在用于柴油机时，后者能阻滞由烟灰引起油粘度增大的速度，其中金属化合物含有一种选自锰、钛、钴、钒、镍、钨、钼、及其混合物的金属。

本发明还描述了一种在易于积累烟灰的润滑体系中阻滞由烟灰引起润滑剂粘度增大的速度的工艺方法，它包括把一种金属化合物引入一种润滑

剂中的步骤，其中的金属选自锰、钛、钴、铜、钒、镍、钨、铬、钼、及其混合物，其用量足以阻滞粘度增大的速度。

从根本上讲，本发明是一种包括一多价金属化合物和一柴油润滑油的组合物。金属化合物包括有机和无机形式的锰、铜、镍、钒、钛、钨、钴、铬、钼、及其混合物。最好，金属化合物含有锰或钛。在此，金属的石碳酸盐、水杨酸盐、磷酸盐、二硫代氨基甲酸盐和环烷酸盐也是有效的，而环烷酸盐是推荐的金属化合物种类。

无机化合物包括如氧化物、氢氧化物和碳酸盐。本发明还可以用有机和无机金属化合物的混合物。所使用的金属的量应足以使粘度增大的速度阻滞在100 ~ 150 小时之间 (Mack T-7试验)。在100 ~ 150 小时期间，粘度增大的速度的斜率应小于0.1,最好小于0.08。

用于金属组分的有机化合物最好是至少一种有机酸的一般盐类。当采用有机和无机金属组分的混合物时，十分需要使用一种有机金属化合物帮助金属化合物分散在润滑剂中。

用于制备金属化合物的盐的有机酸可以是羧酸，特别是含1 ~ 30个碳原子的羧酸，例如羧酸酯；还可以是磺酸，尤其含有一个或多个烷基(4 ~ 约30碳原子)取代环芳结构(例如苯环)的磺酸，例如某种磺酸酯；还可以是在其结构中含有一个或多个有机基团(含1 ~ 约30或更多的碳原子)的磷酸。有机酸最好是用一种有机酸类的混合物，后者每个羧基平均至少含有7个碳原子，以大约4至大约30个为宜，最好为6 ~ 30个。

这种羧酸、磺酸和磷酸在本技术领域是众所周知的。羧酸可以是一元或多元羧酸(若是后者，有代表性的是二元或三元羧酸)。

一元羧酸包括 C_{1-7} 的低级酸(乙酸，丙酸等)和高于八个碳原子的高级酸(例如辛酸，癸酸等)以及大约12 ~ 30个碳原子的脂肪酸。新酸类诸如新辛酸和新癸酸以及类似物也是有效的。

脂肪酸常常是直链和支链酸的混合物，例如它可以含有5% ~ 大约30%

(摩尔)的直链酸和大约70% ~ 大约95% (摩尔)的支链酸。其它市售的含直链酸的比例高的多的脂肪酸混合物也是有效的。还可以使用不饱和脂肪酸的二聚合生成的混合物。

高级羧酸包括已熟知的由马来酸酐或其衍生物烷基化制得的二元羧酸。这种反应的产物是烃取代的琥珀酸，酸酐等。也可以使用低分子量的二元羧酸如用多亚甲基桥连的酸（戊二酸，己二酸，等等）以及低分子量取代琥珀酸诸如四丙烯基琥珀酸及其用大约 C_{30} 的同系物取代的琥珀酸来制备本发明的盐。

用于制备本发明的盐的高分子量取代琥珀酸酐、酸、以及同系物出现在大量的专利中，尤其在那些涉及用酰化的化合物作分散剂的专利中已作了描述。典型的高分子量的酸是那些用带有30~400个碳原子（一般为50~250个）的聚异丁烯组分与马来酸酐反应制得的酸。这类物质在下述专利中作过描述：美国专利3,172,892(申请人 Le Suer 等，颁布于1965年3月9日),美国专利3,219,666(申请人 Norman 等，颁布于1965年11月23日),美国专利3,272,746(申请人 Le Suer 等，颁布于1966年9月13日)。其它相似分子量的一元羧酸可通过使丙烯酸及其衍生物烷基化而制备。也可以使用这类酸的混合物。

本发明的有效的金属化合物还可自羧酸、甚至用酸式羟基化合物如烷基化酚制备。这种物质已在美国专利4,100,082(申请人 Clason 等，颁布于1978年7月11日，特别是在15~17行)中作了介绍。

用于制备本发明的盐的有代表性的有机酸是羧酸，磺酸，或其混合物，或含有这两种酸官能团的化合物。

用于形成金属化合物的磺酸包括脂磺酸类。这种磺酸的例子有石油磺酸，光亮油磺酸，从润滑油组分得到的磺酸〔前者的 Saybolt 粘度为大约100秒(37℃)~大约200秒(99℃)〕；矿脂磺酸；有单蜡和多蜡取代的苯、萘、酚、二苯基醚、萘二硫、二苯基胺、噻吩、 α -氯萘等的磺酸

和多元磺酸，还有其它基团取代的磺酸，例如烷基苯磺酸（其中烷基至少带有8个碳原子），十六烷基苯基单磺磺酸，三十二烷基噻蒎二磺酸，二月桂基-β-萘磺酸，二辛基硝基萘磺酸，以及烷芳基磺酸，例如十二烷基苯（塔底物）磺酸。十二烷基苯（塔底物）主要是十二烷基苯和双十二烷基苯的混合物。

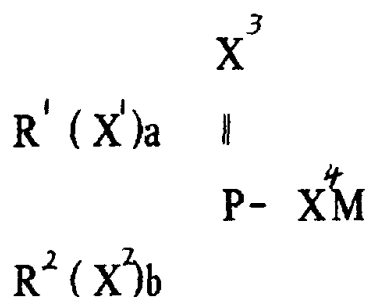
脂肪族磺酸包括石蜡磺酸，不饱和石蜡磺酸，羟基取代的石蜡磺酸，六丙烯磺酸，四戊烯磺酸，聚异丁烯磺酸（其中聚异丁烯含有20~7000或更多个碳原子），氯代石蜡磺酸，硝基石蜡磺酸等，脂环磺酸如石油萘磺酸，十二环戊基磺酸，月桂基环己基磺酸，双-(二异丁基)环己基磺酸，单蜡或多蜡取代的环己基磺酸等。

关于本文所使用的磺酸的进一步说明可在下述美国专利中找到：

专利号	发明人	颁布日期
2,616,905	Asseff 等人	1952年11月4日
3,027,325	Mc Millen 等人	1962年3月27日
3,312,618	Le Suer 等人	1967年4月4日
3,350,308	Mc Millen 等人	1967年10月31日
3,471,403	Le Suer 等人	1969年10月7日
3,488,284	Le Suer 等人	1970年1月6日
3,595,790	Norman 等人	1971年7月27日
3,798,012	Le Suer	1974年3月19日
3,829,381	Le Suer	1974年8月13日
4,100,083	Ripple	1978年8月22日
4,326,972	Chamberlin	1982年4月27日

本发明有用的盐也可自磷酸制取，这类磷酸在许多美国专利和其它文献中已经披露，这种盐的例子在1980年3月4日颁布的美国专利

4,191,658(申请人 Jahnke)中透露为下式的磷酸盐：



式中M是前述金属化合物或其混合物的金属；R¹和R²各是一烷基；X¹、X²、X³和X⁴是氧或硫，a和b各为0或1。

自有机酸制取的盐可通过使有机酸与金属物质、最好是锰反应而制备，这种金属物质举例来说，是氧化锰、氢氧化锰、碳酸锰、氧化铜、氢氧化铜和碳酸铜。

一种获得金属化合物的特别推荐的方法是采用高碱性的盐的形式。高碱性的盐是那些含有足以使存在的酸中和过量的金属的有机酸盐。换句话说，高碱性的盐每当量产生酸的部分含有一当量以上的金属。这种盐在本技术领域是已知的。关于高碱化的披露，一般参见美国专利（申请人 Piotrowski等）3,827,979；美国专利（申请人 Le Suer等），颁布于1967年4月4日）3,312,618；美国专利2,616,904和2,616,905（申请人 Asseff,颁布于1952年11月4日）；美国专利2,595,790（申请人 Norman等）；和美国专利3,725,441（申请人Murphy等，颁布于1973年4月3日）。对于有机酸的高碱性的锰和铜盐的具体披露，参见美国专利2,695,910（申请人 Asseff等，颁布于1954年11月30日）和美国专利4,162,986（申请人 Alrat is等，颁布于1979年7月31日）。

具体地说，本发明涉及烃溶性有机酸的锰盐。高强碱性的锰金属有机组合物包括一种锰的氧化物-氢氧化物-羧酸盐的复合物，其中所含的金属在多核金属氧化物结晶核中与氧部分化合，部分则与至少两种不同的一元羧酸化合，或与一种或多种一元羧酸同至少含两个碳原子的一元磺酸的混合物以羟基-金属-羧酸盐和羟基-金属-磺酸盐组合的形式相化合。例如，参见美国专利4191658（Jahnke,颁布于1980年3月4日）。

本发明的组合物最好是烃溶性的。在说明书和所附权利要求中所用的术语“烃溶性”意指这种组合物能溶解或稳定分散在通常的液态烃中。在说明书和所附权利要求中所用的术语“能稳定分散”意指组合物在润滑剂中能分散到使润滑剂以其预定方式起作用的程度。因此，举例来说，如果组合物能够悬浮在润滑油中，而且足以使油起到润滑剂的作用，那么该组合物是油溶性的。

润滑油、金属化合物和分散剂的混合可以任何方便的方式进行。当同时使用铜和锰时，对用于组合物的每克原子铜来说，采用大约0.05~大约23克原子的锰、最好用大约2~大约23、最佳用大约4~大约20克原子的锰。在此，也可以使用锰和钛、锰和钴、以及钛和钴的混合物。建议上述二元组合的金属摩尔比约为15:1~1:15、最好是约为10:1~1:10（第一种金属与第二种金属之比）。

本发明还考虑使用其它的添加剂。例如，这类添加剂包括产生灰份或无灰份型的洗净剂和分散剂。

产生灰份的洗净剂举例是碱或碱土金属与下述酸的油溶中性和碱性盐，所述的酸是磺酸、羧酸、或以至少一个直接碳-磷键为特征的有机磷酸，例如那些用磷化剂诸如三氯化磷，七硫化磷，五硫化二磷，三氯化磷和硫，白磷和卤化硫，或氯化硫磷处理烯烃聚合物（例如分子量为1000的聚异丁烯）制备的酸。最常用的这种酸的盐是钠、钾、锂、钙、镁、锶、钡。

术语“碱式盐”用来表示下述金属盐，其中所含金属超过了按有机酸基化学计算应有的量。制备这种碱式盐一般使用的方法是在大约50℃将一种酸的矿物油溶液同超过化学计算量的某种金属中和剂一起加热，并且过滤所得的物质，所述金属中和剂例如为金属氧化物氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或硫化物。

又知道，在中和步骤中使用“促进剂”可有助于混入过量很多的金属。用作促进剂的化合物的例子有酚类物质，例如苯酚、萘酚、烷基酚、苯硫

酚、硫化烷基苯酚、以及甲醛与某种酚类物质缩合的产物；还有醇类，例如甲醇、2-丙醇、辛醇、2-乙氧基乙醇、卡必醇、乙二醇、十八烷醇、环己醇；还有胺类，例如苯胺、苯二胺、吩噻嗪、苯基-β-萘胺以及十二胺。一种特别行之有效的制备碱式盐的方法包括：将一种酸与过量的某种碱性碱土金属中和剂和至少一种醇促进剂一起反应，并在高温下（例如60-200℃）将该混合物碳酸化。

虽然无灰份分散剂在燃烧中可根据其组成产生一种非挥发性物质诸如氯化硼或五氧化二磷；但它一般不含有金属，因而燃烧时不产生含金属的灰份，所以还是称呼它们为无灰份洗净剂和分散剂。许多类型的无灰洗净剂和分散剂在本技术领域是已知的，它们的任何一种都适用于本发明的润滑剂组合中。下面举例说明：

(1) 含有至少大约30个、最好至少大约50个碳原子的羧酸（或其衍生物）同如胺那样的含氮化合物还有如酚和醇类那样的有机氢氧化物，和/或碱性无机物质一起反应的产物。这些“羧酸分散剂”的例子在英国专利1,306,529 以及下列许多美国专利中均有描述：

专利	发明人	颁布日期
3,163,603	Le Suer	1964年12月29日
3,184,474		
3,215,707	Rense	1965年11月2日
3,219,666	Norman 等人	1965年11月23日
3,271,310	Le Suer	1966年9月6日
3,272,746	Le Suer 等人	1966年9月13日
3,281,357	Vogel	1966年10月25日
3,306,908	Le Suer	1967年2月28日
3,311,558	Prizer 等人	1967年3月28日
3,316,177	Dorer	1967年4月25日

3,340,281	Brannen	1967年9月5日
3,341,542	Le Suer 等人	1967年9月12日
3,346,493	Le Suer	1967年10月10日
3,351,552	Le Suer	1967年11月7日
3,381,022	Le Suer	1968年4月30日
3,399,141	Clemens	1968年8月27日
3,415,750	Anzenberger	1968年12月10日
3,433,744	Le Suer	1969年3月18日
3,444,170	Norman 等人	1969年5月13日
3,448,048	Le Suer	1969年6月3日
3,448,049	Preuss 等人	1969年6月3日
3,451,933	Leister	1969年6月24日
3,454,607	Le Suer	1969年7月8日
3,467,668	Gruber 等人	1969年9月16日
3,501,405	Willette	1970年3月17日
3,522,179	Le Suer	1970年7月28日
3,541,012	Stuebe	1970年11月17日
3,542,680	Le Suer	1970年11月24日
3,543,678		
3,567,637	Sabol	1971年3月2日
3,574,101	Murphy	1971年4月6日
3,576,743	Widmer 等人	1971年4月27日
3,630,904	Musser 等人	1971年2月28日
3,632,510	Le Suer	1972年1月4日
3,632,511	Chien-Wei Liao	1972年1月4日
3,697,428		

3,725,441	Murphy	1973年4月3日
4,234,435	Meinhardt	1980年11月18日
Re 26,433	Le Suer	1968年8月6日

(2) 较高分子量的脂肪或脂环卤化物与胺、最好是多亚烷基多胺的反应产物。它们是以“胺分散剂”为特征，其实例在诸如下述美国专利中描述：

专利	发明人	颁布日期
3,275,554		
3,438,757		
3,454,555	Vander Voort 等人	1969年7月8日
3,565,804	Honnen 等人	1971年2月23日

(3) 烷基苯酚与醛（尤其是甲醛）和胺（尤其是多亚烷基多胺）的反应产物，其中烷基至少含有大约30个碳原子。这种反应产物是以

“Mannish分散剂”为特征。这种物质在下述美国专利中举例说明：

专利	发明人	颁布日期
2,459,112	Oberright	1949年1月11日
2,962,442	Andress	1960年11月29日
2,984,550	Chamot	1961年5月16日
3,036,003	Verdol	1962年5月27日
3,166,516		
3,236,770	Matson	1966年2月22日
3,355,270	Amick	1967年11月28日
3,368,972	Otto	1968年2月13日
3,413,347	Worrel	1968年11月26日
3,442,808	Traise	1969年5月6日
3,448,047	Traise	1969年6月3日

3,454,497	Wittner	1969年7月8日
3,459,661	Schlobohn	1969年8月5日
3,461,172		
3,493,520	Verdol 等人	1970年2月3日
3,539,633	Piasek 等人	1970年11月10日
3,558,743	Verdol 等	1971年1月26日
3,586,629	Otto 等	1971年6月22日
3,591,598	Traise 等	1971年7月6日
3,600,5372	Udeihofen等	1971年8月17日
3,634,515	Piasek 等	1972年1月11日
3,649,229		
3,697,574	Piasek 等	1972年10月10日
3,725,277	Worrel	1973年4月3日
3,725,480	Traise 等人	1973年4月3日
3,726,882	Traise 等人	1973年4月10日
3,980,569	Pindar 等人	1976年9月14日

(4) 用脲、硫脲、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、磷化合物等试剂后处理羧酸、胺或Mannich分散剂而得到的产物。这类物质的例子描述在下述美国专利：

专利	发明人	颁布日期
3,036,003	Verdol	1962年5月22日
3,087,936	Le Suer	1963年4月30日
3,200,107	Le Suer	1965年8月10日
3,216,936	Le Suer	1965年11月9日
3,254,025	Le Suer	1966年5月31日
3,256,185	Le Suer	1966年6月14日

3,278,550	Norman 等人	1966年10月11日
3,280,234		
3,281,428	Le Suer	1966年10月25日
3,282,955	Le Suer	1966年11月1日
3,312,619	Dale	1967年4月4日
3,366,569	Norman 等人	1968年1月30日
3,367,943		
3,373,111	Le Suer 等人	1968年3月12日
3,403,102	Le Suer	1968年9月24日
3,442,808	Traise 等人	1969年5月6日
3,455,831		
3,455,832		
3,493,520	Uerdol 等人	1970年2月3日
3,503,677	Le Suer	1970年3月24日
3,513,093	Le Suer	1970年5月19日
3,533,945	Uogel	1970年10月13日
3,539,633	Piasek 等人	1970年11月10日
3,573,010	Mehmed basich	1971年3月30日
3,579,450	Le Suer	1971年5月18日
3,591,598	Traise	1971年7月6日
3,600,372		
3,639,242	Le Suer	1972年2月1日
3,649,229		
3,649,659	Otto 等人	1972年3月14日
3,658,836	Uineyard	1972年4月25日
3,697,574	Piasek 等人	1972年10月10日

3,702,757

3,703,536

3,704,308

3,708,422

Swanson

1973年1月2日

(5) 油溶性单体 (诸如甲基丙烯酸癸酯、乙烯基癸醚和高分子量烯烃) 与含有极性取代基的单体 (诸如丙烯酸氨烷基酯或丙烯酰胺以及多-(氧乙基) 取代的丙烯酸酯) 的共聚体。这些是以“聚合物分散剂”为特征的, 其例子披露在下述美国专利:

专利

发明人

颁布日期

3,329,658

Fields

1967年7月4日

3,449,250

3,519,565

Coleman

1970年7月7日

3,666,730

Coleman

1972年5月30日

3,687,849

Abbott

1972年8月29日

3,702,300

Coleman

1972年11月7日

如前所述, 本发明的组合物作为柴油润滑剂的添加剂是有效的。一般地说, 这些润滑剂组合物包括主要量的润滑粘性油和微量的锰或本发明的其它金属化合物。

在说明书和所附权利要求书中用的术语“微量”意指组合物含有“微量”的具体物质时, 它的含量低于组合物重量的50%。

在说明书和所附权利要求书中用的术语“主要量”意指组合物含有“主要量”的具体物质时, 它的含量占组合物重量的50%以上。

一般说来, 加入到本发明组合物润滑油中的金属化合物的量要使所处理的润滑剂组合物中含有大约30ppm ~ 500ppm的金属、以35ppm ~ 350ppm为宜、最好是大约40ppm ~ 大约150ppm (按组合物重量计算)。

用于制备本发明的柴油润滑剂的润滑粘性油可把天然油类、合成油类、

或其混合物作为基础油。

天然油类包括动物油和植物油（例如蓖麻油，猪油）以及矿物润滑油（例如液态石油润滑油）和溶剂处理过的或酸处理过的石蜡矿物润滑油、环烷矿物润滑油或石蜡-环烷混合型矿物润滑油。自煤或页岩得到的润滑剂粘性油也是有效的。合成润滑油包括烃油和卤取代烃油，例如经聚合和共聚的烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化的聚丁烯等）；聚(1-己烯)，聚(1-辛烯)，聚(1-癸烯)等及其混合物；烷基苯（例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二-(2-乙基己基)苯等）；聚苯（例如联苯、三联苯、烷基化聚苯等）；烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚及其衍生物，同系物，同类物等。

烯化氧聚合物和共聚物及其衍生物（其中端基已经过酯化、醚化等改性）构成另一类已知的且可以使用的合成润滑油。这些例子是通过环氧乙烷或环氧丙烷聚合、由这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚（例如平均分子量大约1000的甲基聚异丙二醇醚，分子量大约500~1000的聚乙二醇的二苯基醚，分子量大约1000~1500的聚丙二醇的二乙醚，等等）或其一元和多元羧酸酯（例如乙酸酯， $C_3 \sim C_8$ 混合脂肪酸酯，或四甘醇的 C_3 羧酸二酯）制成的油。

另一类可以使用的适宜的润滑油包括二元羧酸（例如苯二甲酸，琥珀酸，烷基琥珀酸，链烯基琥珀酸，马来酸，壬二酸，辛二酸，癸二酸，富马酸，己二酸，亚油酸的二聚体，丙二酸，烷基丙二酸，链烯基丙二酸，等等）与多种醇（例如丁醇，己醇，十二醇，2-乙基己醇，乙二醇，二甘醇单醚，丙二醇，等）的酯。这种酯的具体例子有己二酸二丁酯、二-(2-乙基乙基)癸二酸酯，富马酸二正己酯，癸二酸二辛酯，壬二酸二异辛酯，壬二酸二异癸酯，邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二癸酯，癸二酸二-二十烷酯，亚麻酸二聚体的二-(2-乙基己基)酯，一摩尔的癸二酸与两摩尔的四甘醇同两摩尔的2-乙基己酸等反应形成的复合酯等。

用作合成润滑油的酯还有那些自 $C_5 \sim C_{12}$ 的一元羧酸同多醇以及多醇醚（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）制得的酯。

聚烷基、聚芳基、聚烷氧基一类的硅基润滑油或聚芳氧基-硅氧烷润滑油和硅酸酯润滑油是另一类有用的合成润滑剂（例如硅酸四乙酯，硅酸四异丙酯，四-(2-乙基己基)硅酸酯，四-(4-甲基己基)硅酸酯，四-(对叔丁基苯基)硅酸酯，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）。其它合成润滑油有液态含磷的酸的酯（例如磷酸三甲苯酯，磷酸三羟甲苯酯，癸烷磷酸的二乙基酯，等）还有聚四氢呋喃等。

上面披露的这类未精制、精制和再生油，无论是天然的还是合成的（以及它们任意两种或多种的混合物）都可用在本发明的浓缩物中。未精制的油是那些直接自天然或合成的来源得到，没有进一步提纯处理的油。例如，直接从干馏操作中得到的页岩油，直接从初级蒸馏得到的石油润滑油或直接从酯化工艺得到的酯化油，它们不作进一步处理便使用，这样的油是未精制油。

精制油与未精制油相似，只是它们在一种或多种提纯步骤中作了进一步处理以改进它的一种或若干种性质。这种提纯技术有许多是本领域专业人员所熟知的，例如溶剂萃取，二次蒸馏，加氢处理，氢化裂解，酸或碱萃取，过滤，渗滤等。

再生油是通过把与获得精制油相似的方法再应用到使用中的精制油而得到的。这种再生油也称作回收或再加工油，它们常常通过直接除去余下的添加剂和油裂解的产物的金属进行另外的加工处理。

在此，最受推荐的用油是石油衍生的油。在石油衍生油中偶然发现了在此所用的各种金属所起的关键作用。

烟灰在润滑剂粘度增加和粘度变大的速度中所产生的影响可通过周期

地添加一部分用按照本发明的金属处理过的新鲜润滑剂来阻滞。因而，最初未处理的（金属）润滑剂可在变换润滑油当中通过用一种处理过的润滑剂来代替原来的润滑油而受益。金属化合物还可在稀释油存在下添加到曲轴箱中，其中所含的金属化合物与通常在油中所发现的相比，要过量1至25倍（以金属的形式）。在这种方法中，含有20~25升未处理油的柴油机曲轴箱中通过加入低至1升的添加剂则可使金属化合物含量达到要求。

一般用于本发明的润滑油，其用量为组合物重量的大约75%~99.5%，最好为重量的大约80%~99%。以各种添加剂形式存在的稀释油（润滑剂）包含在上述量中。如前所讨论的分散剂的用量，一般宜为组合物重量的大约0.05%~20%，最好为0.01%~15%。

在此所用的柴油润滑组合物，最好基本上不含任何形式的铅、铁、铝或锡。没有上述金属是理想的，这是因为它们是耐磨金属或通常是组成内燃机的部分物质。在快速自显(fleet owner)的分析中，耐磨物质的检出常常标志内燃机的磨损问题，因此耐磨物质不希望包含在润滑剂中，因为这些物质降低了用于探测磨损的这种分析方法的准确性。不希望存在的所述金属还有可能起油的氧化催化作用，它们能导致油氧化，因而要求油过早地更换。

柴油润滑剂的总碱值，一般为0~25，最好是在1~15。该总碱值表明润滑剂是能够经受趋向酸增加的变化。酸增加引起腐蚀增大，而高碱值表示耐酸增加。

在优选的实施方案中，本发明的柴油润滑剂还含有由至少一种中性或碱性的碱土金属同至少一种酸性有机化合物组成油溶性金属盐。这种盐化合物通称作含灰份的分散剂，酸性有机化合物可以至少是硫酸、羧酸、磷酸、苯酚、水杨酸酯或其混合物其中的一种。

钙、镁和钒是受推荐的碱土金属，也可以使用含有两种或两种以上这些碱土金属离子的混合物的盐。

有效的盐可以是中性或碱性的，中性盐含有一种碱土金属，其量刚好足以中和存在于盐阴离子中的酸性基团，而碱性盐则含有过量的一种碱土金属阳离子。

包含在本发明柴油润滑剂中的碱土金属盐的量还可在很大范围内变化，其有效量可很容易地由本技术领域的专业人员确定。该盐起着辅助或补充洗净剂的作用。用于本发明柴油润滑剂的碱土金属盐的量可以从组合物重量的大约0%变化到约5%或更高，最好是0.5%~4%。

本发明还考虑在本发明的柴油润滑剂组合物中使用其它的添加剂。这些其它的添加剂包括常用的添加剂类型，例如抗氧化剂、极限压力剂、抗腐蚀剂、倾点下降剂、色泽稳定剂、消泡剂以及其它在配制油润滑剂的技术领域中的专业人员一般知道的添加剂，当使用抗氧化剂时，推荐的抗氧化剂是胺型，例如烷基化芳胺。叔丁基受阻酚最好不用于本发明。若使用的话，该受阻酚应与第二种抗氧化剂一起使用。

极限压力剂和抗腐蚀、抗氧化剂的例子有氯化脂肪烃类如氯化蜡；有机硫化物和多硫化物，例如二苄化二硫醚、双(氯苄基)二硫、二丁基四硫、油酸的硫化甲基酯、硫化烷基酚、硫化苧烯和硫化萘烯；还有磷硫化烃如硫化磷同松节油或油酸甲酯反应的产物；还有主要包括二烃和三烃亚磷酸酯的磷酸酯，例如二丁基亚磷酸酯、二庚基亚磷酸酯、二环己基亚磷酸酯、戊基苯基亚硫酸酯、二戊基苯基亚磷酸酯、三癸基亚硫酸酯、二硬脂基亚硫酸酯、二甲基萘基亚磷酸酯、油基4-戊基苯基亚磷酸酯、聚丙烯(分子量500)取代的苯基亚磷酸酯、二异丁基取代的苯基亚磷酸酯；还有金属的硫代氨基甲酸盐，例如二辛基二硫代氨基甲酸锌；庚基戊基二硫代氨基甲酸钡；还有第二主族金属的二硫代磷酸盐，例如二环己基二硫代磷酸锌、二辛基二硫代磷酸锌、二(庚基苯基)-二硫代磷酸钡，二壬基二硫代磷酸镉，以及由五硫化二磷与等摩尔异丙醇和正己醇的混合物反应生成的二硫代磷酸的锌盐。

许多上述的辅助极限压力剂和腐蚀一氧化抑制剂还起到抗磨剂的作用。二烷基二硫代磷酸锌化合物就是一个熟知的例子。

倾点下降剂是一类特别有用的添加剂，它常包含在这里描述的润滑油中。在本技术领域熟知，在油基组合物中使用这样的倾点下降剂是为了改善油基组合物的低温特性。例子请参见“润滑剂添加剂”（作者：C. V. Smalheer 和 R. Kennedy Smith [Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, (1967)] 的第8页。

有效的倾点下降剂的例子是聚甲基丙烯酸酯；聚丙烯酸酯；聚丙烯酰胺，卤代石蜡与芳族化合物的缩合产物；羧酸乙烯酯的聚合物；以及二烷基富马酸酯、脂肪酸乙烯酯和烷基乙烯醚的三元共聚物。用于本发明目的的倾点下降剂及其制备和使用技术在下面美国专利中有描述。

专利	发明人	颁布日期
2,387,501		
2,015,748		
2,655,479		
1,815,022		
2,191,498	Reiff	1940年2月27日
2,666,746		
2,721,877		
2,721,878		
3,250,715	Wyman	1966年5月10日

消泡剂是用来降低或防止形成稳定泡沫。有代表性的抗起泡剂包括硅氧烷或有机聚合物。另外的抗发泡组合物在泡沫控制剂“〔作者：Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976)〕 的第125 ~ 162页中有描述。

粘度改进剂一般是以组合物重量的大约5% ~ 15% 存在。粘度改进剂

是用来维持由于润滑剂温度提高稳定粘度的左右变化。粘度改善剂的例子是氢化苯乙烯- 异戊二烯的共聚物；马来酸酐- 苯乙烯共聚物；烯烴共聚物，例如乙烯- 丙烯共聚物；苯乙烯- 丁二烯共聚物以及均聚物，例如聚丁二烯。

通过研究下面仅用来举例说明本发明的实施例，将对本发明进一步地理解。从下面实例的研究中可以看出，本发明的其它实施方案对于本技术领域专业人员会是显而易见的。

实施例一

制备一种有详细配方的润滑剂组合物，它含有：

成分	份数
矿物油	92.45
粘度改进剂	0.68
碱性烷基化苯磺酸镁	0.77
分散剂	3.48
烷基化二硫代磷酸的锌盐	1.43
抗磨洗净剂	1.11
硅氧烷消泡剂	0.001
抗氧化剂	0.08
二烷基苯 (烷基苯分子量 平均为300 ~ 380)的磺酸 锰盐报导看作锰金属	50ppm

实施例一的产品在100 ~ 150 小时操作中得到斜率为0.018 的Mack T-7试验结果。在通行的Mack T-7试验中，合格的斜率值等于或小于0.04。相同的配方 (除不加锰以外) 得到的试验结果为0.16。

实施例二

制备一种有详细配方的润滑剂组合物，它含有：

成分	份数
矿物油	92.45
粘度改进剂	0.68
碱性烷基化苯磺酸镁	0.77
分散剂	3.48
烷基化二硫代磷酸的锌盐	1.43
抗磨洗净剂	1.11
硅氧烷消泡剂	0.001
抗氧化剂	0.08
氧化锰、氢氧化锰和 羧酸锰（新癸酸盐）看作锰金属	40ppm

这个配方给出了斜率为0.035 的Mack T-7试验结果，合格为0.04。
无锰的试验结果，斜率值为0.16。

实施例三

制备一种有详细配方的润滑剂组合物，它含有：

成分	份数
矿物油	92.45
粘度改进剂	0.68
碱性烷基化苯磺酸镁	0.77
分散剂	3.48
烷基化二硫代磷酸的锌盐	1.43
抗磨洗净剂	1.11
硅氧烷消泡剂	0.001
抗氧化剂	0.08
作为环烷酸盐的钴	50ppm

含钴的配方得到的Mack T-7试验的斜率值为0.068,它表明与不含钴

的配方相比，结果的改善超过50%。过了100 ~150 小时间隔范围，无钴情况下的润滑剂粘度增大58%。

实施例四

制备一种有详细配方的柴油润滑剂组合物，它含有：

成分	份数
矿物油	92.45
粘度改进剂	0.68
碱性烷基化苯磺酸镁	0.77
分散剂	3.48
烷基化二硫代磷酸的锌盐	1.43
抗磨洗净剂	1.11
硅氧烷消泡剂	0.001
抗氧化剂	0.08
以异丙氧化钛有机加合物	50ppm
形式存在的钛（看作钛金属）	

钛化合物的Mack T-7试验结果，其斜率为0.026。当不使用钛时，润滑油的粘度增加是182%。

实施例五

制备一种有详细配方的润滑剂组合物，它含有：

成分	份数
矿物油	92.45
粘度改进剂	0.68
碱性烷基化苯磺酸镁	0.77
分散剂	3.48
烷基化二硫代磷酸的锌盐	1.43
抗磨洗净剂	0.001

硅氧烷消泡剂 0.08

这个实施例使用了含150ppm铜的石碳酸铜。另一个变动是使用含450ppm 锰的水杨酸锰代替石碳酸铜。

实施例六

制备一种有详细配方的润滑剂组合物

成分	份数
矿物油	92.45
粘度改进剂	0.68
碱性烷基化苯磺酸镁	0.77
分散剂	3.48
烷基化二硫代磷酸的锌盐	1.43
抗磨洗净剂	1.11
硅氧烷消泡剂	0.001
抗氧化剂	0.08

用含100ppm钒的新辛酸盐代替实施例一中的锰化合物。另一个变动是使用相同含量的镍、钨、钼和铬代替锰。