

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510131050.4

[51] Int. Cl.

C10M 133/12 (2006.01)

C10M 105/06 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 6 月 14 日

[11] 公开号 CN 1786130A

[22] 申请日 2005.12.7

[21] 申请号 200510131050.4

[30] 优先权

[32] 2004.12.8 [33] US [31] 11/007071

[71] 申请人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 C·赫维特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

对氧化稳定的齿轮油组合物

[57] 摘要

一种齿轮油润滑剂组合物和使用这种组合物的车辆操作方法。该组合物含有第一种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 80 - 150 厘斯，和第二种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 2 - 15 厘斯。第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比是约 2 : 1 至约 8 : 1。另外，该组合物可以含有一种烷基化萘基础油、一种硼化无灰分散剂、至少一种受阻酚抗氧化剂、至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂以及一种齿轮油添加剂包，它的活性磷含量低于约 700ppm，活性硫含量低于约 3 重量%。这种齿轮油润滑剂组合物可以含有以该润滑剂组合物总重量计低于约 0.1 重量%抗氧化剂组合物。

1、一种齿轮油润滑剂组合物，它含有：

第一种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯；

第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第

5 一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

一种硼化无灰分散剂；

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

10 一种齿轮油添加剂包，其活性磷含量小于约 700ppm，活性硫含量小于约 2.5 重量%，

其中这种齿轮油润滑剂组合物含有以总润滑剂组合物计约 0.1 重量%以下抗氧化剂组合物。

2、一种重载齿轮油润滑剂组合物，它含有：

15 第一种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯；

第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

一种硼化无灰分散剂；

20 一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

一种常用的齿轮油添加剂包；

其中这种齿轮油润滑剂组合物的活性胺含量是以润滑剂组合物的活性氮含量计约 100-400ppm。

25 3、一种热稳定的齿轮油润滑剂组合物，它含有：

第一种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯；

第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

30 一种硼化无灰分散剂；

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

一种通常的齿轮油添加剂包;

其中对于热稳定性, 这种润滑剂组合物在 L60-1 氧化稳定性试验约 300 小时后有碳漆额定值高于约 7.4 和泥状沉积物额定值高于约 9.3。

- 5 4、一种有驱动轴车辆的操纵方法, 它包括提供一种组合物作为驱动轴的润滑剂, 该组合物含有:

第一种烯烃润滑剂, 其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯;

第二种烯烃润滑剂, 其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯, 其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1;

- 10 一种烷基化萘基础油;

一种硼化无灰分散剂;

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物; 和

一种通常的齿轮油添加剂包;

- 15 其中这种润滑剂组合物具有在 L60-1 氧化稳定性试验约 300 小时的氧化稳定性, 它提供粘度增加小于约 100%, 碳漆额定值高于约 7.4 和泥状沉积物额定值高于约 9.3。

对氧化稳定的齿轮油组合物

技术领域

- 5 本公开涉及齿轮油组合物，更具体地涉及重载应用的齿轮油组合物，这些组合物具有长时间的改进氧化稳定性。

背景技术

- 10 润滑剂用于降低在金属与金属接触的活动部件之间的磨损以及用于除去部件的热量。在某些应用中，例如重载车辆的轴，润滑剂在使用它们的环境中可能遇到极端的温度。极端温度和施加负载可能导致润滑剂的氧化作用增加，从而使润滑剂粘度增加超过理想的水平。随着粘度的增加，润滑剂的润滑性能会显著地降低到车轴断裂点。

- 15 因此，对于环境温度可能长时间超过 40℃ 以及车辆负载可能超过 25 公吨的重载应用，车轴润滑剂比在不太恶劣环境中使用的润滑剂应该更换更加频繁。如果不经常更换润滑剂，依靠润滑作用的活动部件可能出现损伤。直到现在，重载应用的润滑剂(例如 GL-5 齿轮油)应该通过 ASTM D 5704(L60-1)的氧化稳定性试验，这是 50 小时试验。但是，这样的评价没有提供适合于上述重载润滑剂。因此，需要的是
- 20 一种重载应用的润滑剂，它可以通过 L60-1 氧化稳定性试验约 300 小时，以便在恶劣环境里达到润滑剂更换间隔大大高于约 30 000 公里。

发明内容

- 25 关于前面所述的，本公开提供一种齿轮油润滑剂组合物，它含有第一种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 80-150 厘斯，和第二种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 2-15 厘斯。第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1。另外，这种组合物可以含有一种烷基化萘基础油、一种硼化无灰分散剂、至少一种受阻酚抗氧化剂、至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂和一种齿轮油添加剂包，其活性磷含量小于约 700ppm，活性硫含量小于约 2 重量%。这种齿轮油润滑剂组合物可以含有以这种润滑剂组合物总重量计约 0.1
- 30 重量%以下的抗氧化剂组合物。

 在另一个具体实施方式中，提供了一种热稳定的齿轮油润滑剂组合物。这种润滑剂组合物含有第一种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘

度是约 80-150 厘斯，和第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯。第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1。另外，这种组合物可以含有一种烷基化萘基础油、一种硼化无灰分散剂、一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和一种通常的齿轮油添加剂包。关于热稳定性，这种油润滑剂组合物在 L60-1 氧化稳定性试验约 300 小时后可以有碳漆额定值高于约 7.5 和泥状沉积物额定值高于约 9.4。

在另一个具体实施方式中，提供一种有驱动轴的车辆操纵方法。这种方法包括提供一种组合物作为驱动轴的润滑剂，该组合物含有第一种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯，和第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯。第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1。另外，这种组合物可以含有一种烷基化萘基础油、一种硼化无灰分散剂、一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和一种通常的齿轮油添加剂包。这种油润滑剂组合物具有 300 小时氧化稳定性试验的氧化稳定性，它提供粘度增加小于约 100%，碳漆额定值高于约 7.4 和泥状沉积物额定值高于约 9.3。

该公开组合物的优点是，使用这种润滑剂的重载齿轮应用能降低磨损和/或故障，而不降低润滑剂更换间隔。另一个优点是，该公开组合物可以使用由商业上获得的组分配制。下面详细描述的具体实施方式可以给出其它的优点。

具体说，本发明涉及如下内容：

1、一种齿轮油润滑剂组合物，它含有：

第一种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯；

第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

一种硼化无灰分散剂；

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

一种齿轮油添加剂包，其活性磷含量小于约 700ppm，活性硫含量小于约 2.5 重量%，

其中这种齿轮油润滑剂组合物含有以总润滑剂组合物计约 0.1 重量 % 以下抗氧化剂组合物。

2、根据上述 1 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中齿轮油添加剂包
5 含有特高压添加剂、抗磨损剂、缓蚀剂、腐蚀抑制剂、消泡剂和加工油。

3、根据上述 1 所述的齿轮油润滑剂组合物，它还含有一种密封膨胀剂。

4、根据上述 1 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中该组合物含有约 100-700ppm 活性氮原子。

10 5、根据上述 1 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中无灰分散剂含有一种烷基取代的琥珀酰亚胺。

6、根据上述 5 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中无灰分散剂包括硼化/磷酸化无灰分散剂。

15 7、根据上述 1 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中第一种和第二种烯烃润滑剂含有 α -烯烃低聚物。

8、一种含有上述 1 所述齿轮油润滑剂的车辆轴。

9、一种重载齿轮油润滑剂组合物，它含有：

第一种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 80-150 厘斯；

20 第二种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

一种硼化无灰分散剂；

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

25 一种常用的齿轮油添加剂包；

其中这种齿轮油润滑剂组合物的活性胺含量是以润滑剂组合物的活性氮含量计约 100-400ppm。

10、根据上述 9 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中齿轮油添加剂包含有特高压添加剂、抗磨损剂、缓蚀剂、腐蚀抑制剂、消泡剂和加工油。
30

11、根据上述 9 所述的齿轮油润滑剂组合物，它还含有密封膨胀剂。

12、根据上述 9 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中该组合物的活性硫含量约 1-3 重量%和活性磷含量约 250-700ppm。

13、根据上述 9 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中无灰分散剂含有烷基取代的琥珀酰亚胺。

5 14、根据上述 13 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中无灰分散剂包括硼化/磷酸化无灰分散剂。

15、根据上述 9 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中第一种和第二种烯烃润滑剂含有 α -烯烃低聚物。

16、一种含有上述 9 所述齿轮油润滑剂的车辆轴。

10 17、一种热稳定的齿轮油润滑剂组合物，它含有：

第一种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 80-150 厘斯；

第二种烯烃润滑剂，其在 100℃下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

15 一种硼化无灰分散剂；

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

一种通常的齿轮油添加剂包；

其中对于热稳定性，这种润滑剂组合物在 L60-1 氧化稳定性试验
20 约 300 小时后有碳漆额定值高于约 7.4 和泥状沉积物额定值高于约 9.3。

18、根据上述 17 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中该润滑剂组合物的粘度升高约 100% 以下。

19、根据上述 17 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中齿轮油添加剂
25 包含有特高压添加剂、抗磨损剂、缓蚀剂、腐蚀抑制剂、消泡剂和加工油。

20、根据上述 17 所述的齿轮油润滑剂组合物，它还含有密封膨胀剂。

21、根据上述 17 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中该组合物的活性硫含量约 1-3 重量%和活性磷含量约 300-700ppm。
30

22、根据上述 17 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中无灰分散剂含有烷基取代的琥珀酰亚胺。

23、根据上述 22 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中无灰分散剂包括硼化/磷酸化无灰分散剂。

24、根据上述 17 所述的齿轮油润滑剂组合物，其中第一种和第二种烯烃润滑剂含有 α -烯烃低聚物。

5 25、一种含有上述 17 所述齿轮油润滑剂的车辆轴。

26、一种有驱动轴车辆的操纵方法，它包括提供一种组合物作为驱动轴的润滑剂，该组合物含有：

第一种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 80-150 厘斯；

10 第二种烯烃润滑剂，其在 100℃ 下的粘度是约 2-15 厘斯，其中第一种烯烃润滑剂与第二种烯烃润滑剂的比例是约 2: 1 至约 8: 1；

一种烷基化萘基础油；

一种硼化无灰分散剂；

一种含有至少一种受阻酚抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺抗氧化剂的抗氧化剂组合物；和

15 一种通常的齿轮油添加剂包；

其中这种润滑剂组合物具有在 L60-1 氧化稳定性试验约 300 小时的氧化稳定性，它提供粘度增加小于约 100%，碳漆额定值高于约 7.4 和泥状沉积物额定值高于约 9.3。

20 27、根据上述 26 所述的方法，其中车辆在温度高于约 40℃ 的环境下行驶。

28、根据上述 26 所述的方法，其中在润滑剂排放之间车辆行驶距离约 30 000 千米以上。

29、根据上述 28 所述的方法，其中车轴是重载卡车车辆的车轴。

25 30、根据上述 29 所述的方法，其中重载卡车车辆可以牵引合计载重超过 25 公吨。

具体实施方式

30 本文使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”用于本技术领域的技术人员熟知的一般意义。特别地，它系指一种有一个直接与分子其余部分连接并具有主要烃特性的碳原子的基团。烃基基团实例包括：

(1) 烃取代基，即脂族(例如烷基或烯基)、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, 以及环取代基, 其中通过分子的另外部分完成环(例如两个取代基一起构成脂环族基);

(2)取代的烃取代基, 即含有非烃基团的取代基, 在本说明书上下文中, 它们不改变主要烃取代基(例如卤素(特别是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和硫氧基);

(3)杂-取代基, 即在本说明书上下文中, 具有主要烃特性时, 在环或链中除碳外还含有由碳原子组成的其它基的取代基。杂-原子包括硫、氧、氮, 还包括例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基之类的取代基。一般而言, 在这种烃基团中每十个碳原子应有不多于两个, 例如不多于一个非烃取代基; 典型地, 在这种烃基团中应有一个非烃取代基。

本公开的润滑剂组合物含有一种基础油组分、一种抗氧化剂组合物、一种无灰分散剂和一种齿轮油添加剂包。该组合物的特征在于它的活性硫含量约 1-3 重量%, 活性磷含量约 200-700ppm, 活性氮含量约 100-700ppm, 代表性地约 300-500ppm。这种润滑剂组合物的特征还在于在根据 ASTM D5704(L60-1)进行的 300 小时氧化稳定性试验后, 它的碳漆额定值高于约 7.4, 而泥状沉积物额定值高于约 9.3。

基础油组分

本公开润滑剂组合物的基础油组分可以包括 α -烯烃组分和第 V 组基础油组分。多年来已知低聚合的 α -烯烃是有效的合成润滑油类。例如, Hamilton 等人的 US 3 149 178 描述了使用一种 Friedel-Crafts 催化剂, 一种过氧化物催化剂或采用热处理制备 C_{6-12} α -烯烃低聚物。起始烯烃主要是 α -烯烃, 即直链末端烯烃。“主要地”系指它们含有约 50 摩尔%以上, 作为深一层实例, 约 75 摩尔%以上的 α -烯烃。

理想的是在这种基础油组分中使用纯的 α -烯烃, 而从市场上获得的 α -烯烃含有少量的内烯烃和亚乙烯基烯烃。曾发现在制备减光器(应为二聚物, 疑误)时, 可以允许相当大量的内烯烃而对低聚物的物理性能没有相反的影响。似乎是, 或者商品烯烃中的 α -烯烃可以与内烯烃进行反应, 或者内烯烃与 α -烯烃处于平衡, 并且当 α -烯烃反应时, 更多的内烯烃异构化成 α -烯烃。

用作一种基础油的合适烯烃低聚物包括氢化烯烃低聚物, 它们主

要由在 100℃下粘度约 3.0 厘斯的占优势 C₆₋₂₀ α-烯烃的二聚物组成。让占优势的 C₆₋₂₀ α-烯烃或其混合物与 Friedel-Crafts 催化剂在温度约 20-200℃下进行接触，直到除单体外的反应混合物是占优势的二聚物，这样可以制备这样的低聚物。代表性的 Friedel-Crafts 催化剂是 BF₃、
5 BCl₃、AlCl₃、AlBr₃、SnCl₄、GaCl₃ 等。这种产物进行蒸馏除去未反应的单体，再进行氢化。

因此，可以用于生产低聚物的烯烃是十二烯、十三烯、十四烯、十五烯、十六烯、十七烯和十八烯。使用十二烯时，它应该是一种含有更高级烯烃，例如十四烯、十六烯等的烯烃混合物。其它用作原料
10 的合适烯烃含有约 12 至约 16 个碳原子及其混合物，有前面指出有关十二烯的附带条件。

一种具有相对低粘度的 α-烯烃低聚物和一种具有相对高粘度的 α-烯烃低聚物构成了主要量的基础油组分。“主要量”系指这种基础油含有 50 重量%以上的低粘度和高粘度 α-烯烃低聚物。具有最高粘度
15 的 α-烯烃低聚物在 100℃的动态粘度是约 80-120 厘斯。具有相对低粘度的 α-烯烃低聚物在 100℃的动态粘度是约 6-10 厘斯。在该润滑剂组合物中，高粘度的 α-烯烃低聚物与低粘度的 α-烯烃低聚物的重量比例典型地是约 2: 1 至约 6: 1。

本公开润滑剂组合物中的一个重要组分是《美国石油研究所(API)
20 基础油互换性指南》中规定的第 V 组基础油。合适的第 V 组组分是一种烷基化芳族化合物。合适的烷基化芳族化合物包括烷基化苯类、烷基化萘类、烷基化菲类、烷基化联苯类和烷基化蒽类等。

可以采用在本技术领域任何已知的合适方法由萘本身或由取代萘生产烷基化萘类，取代的萘可以含有一个或多个有高达约 8 个碳原
25 子的短链烷基，例如甲基、乙基或丙基等。合适的烷基-取代萘包括 α-甲基萘、二甲基萘和乙萘。萘本身是合适的，因为得到单-烷基化产物的热稳定性和氧化稳定性优于更高级的烷基化物质。烷基化萘润滑剂组合物已在 Romine 的 US 3 812 036 和 Le 等人的 US 5 602 086 中描述过。Yoshida 等人的 US 4 714 794 公开了烷基萘的生产方法。从市
30 场上获得的烷基化萘是从 Exxon/Mobil Chemical Company of Houston, Texas 以商品名 SYNESSTIC®12 获得的。

在润滑剂组合物中，烷基化萘组分的量是以该组合物总重量计约

20-35 重量%。关于 α -烯烃低聚物组分，烷基化萘组分是 α -烯烃低聚物与烷基化萘的比例为 1.5: 1 至 2.5: 1。

抗氧化剂组分

在润滑剂组合物中，抗氧化剂组分包括至少两种抗氧化剂化合物，
5 即受阻酚抗氧化剂和芳族胺抗氧化剂。位阻酚抗氧化剂的说明性实例包括邻烷基化酚化合物，例如 2,6-二叔丁基酚、4-甲基-2,6-二叔丁基酚、2,4,6-三叔丁基酚、2-叔丁基酚、2,6-二异丙基酚、2-甲基-6-叔丁基酚、2,4-二甲基-6-叔丁基酚、4-(N,N-二甲基氨基甲基)-2,8-二叔丁基酚、4-乙基-2,6-二叔丁基酚、2-甲基-6-苯乙烯基酚、2,6-二苯乙烯基-4-
10 壬基酚及其类似物和同系物。两种或多种上述酚化合物的混合物也可以用作第一种抗氧化剂化合物。

芳族胺抗氧化剂化合物包括芳族仲单胺和芳族仲多胺。说明性的芳族仲单胺包括二苯胺、含有一个或两个烷基取代基的烷基二苯胺，每个烷基有高达约 16 个碳原子、苯基-t-萘基胺、苯基- β -萘基胺、烷基-
15 基-或芳烷基取代的苯基- β -萘基胺，它含有一个或两个烷基或芳烷基，每个有高达约 16 个碳原子、烷基-或芳烷基取代的苯基-p-萘基胺，它含有一个或两个烷基或芳烷基，每个有高达约 16 个碳原子，以及类似的化合物。

一种合适类型的芳族胺抗氧化剂是下述通式的烷基化二苯胺：



式中 R^1 是有约 8-12 个碳原子的烷基(例如支链烷基基团)(作为另一个实例，约 8 或约 9 个碳原子)， R^2 是氢原子、烷基芳基或有约 8-12 个碳原子的烷基(例如支链烷基基团)(作为另一个实例，约 8 或约 9 个碳原子)。合适的化合物是在市场上由 Crompton Corporation of
25 Middlebury, Connecticut 以商品名 NAUGALUBE®438L、640 和 680 获得的。其它从市场上获得的芳族胺抗氧化剂包括从 R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, Connecticut 以商品名 VANLUBE®SL, DND, NA, 81, 961 和 2005 获得的化合物。

在这里描述的润滑剂组合物中，抗氧化剂组分的量可以是以润滑剂组合物总重量计约 0.5 重量%以下。典型地，这种抗氧化剂组分可以是以该润滑剂组合物总重量计约 0.05-0.25 重量%。在抗氧化剂组分总量中，受阻酚抗氧化剂的量可以是该润滑剂组合物中芳族胺抗氧化

30

剂的量的约 0.70-1.30 倍。一种合适的抗氧化剂可以含有约 50 重量 % 受阻酚抗氧化剂和 50 重量 % 芳族胺抗氧化剂。

无灰分散剂组分

这里描述的润滑剂组合物的无灰分散剂可以选自本技术领域的技术人员已知的任何无灰分散剂。一种合适的无灰分散剂是烃基-取代的琥珀酰亚胺分散剂，它后处理提供硼化或硼化/磷酸化分散剂。

烃基-取代的琥珀酰化剂用于生产烃基-取代的琥珀酰亚胺。烃基-取代的琥珀酰化剂包括而限于烃基-取代的琥珀酸、烃基-取代的琥珀酸酐、烃基-取代的琥珀酰卤(特别是琥珀酰氟和琥珀酰氯)，以及烃基-取代琥珀酸和低级醇(例如含有高达约 7 个碳原子的这些醇)的酯，即可以起到羧酸酐化剂的烃基-取代的化合物。

让具有适当分子量的聚烯烃或氯代聚烯烃与马来酸酐进行反应可以制备烃基-取代酐化剂。类似的羧酸反应剂可以用于制备酐化剂。这样的反应剂可以包括而限于马来酸、富马酸、苹果酸、酒石酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐、乙基马来酸、二甲基马来酸、己基马来酸等，其中包括相应的酐卤和低级脂族酯。

通常将马来酸酐与脂族烯烃的混合物在温度约 175-275℃下加热制备得到烃基-取代的琥珀酸酐。烯烃的分子量可以随预定使用的取代琥珀酸酐而改变。典型地，该取代的琥珀酸酐应有约 8-500 个碳原子的烃基基团。但是，用于生产润滑油分散剂的取代琥珀酸酐典型地有约 40-500 个碳原子的烃基基团。有约 8-150 个碳原子的烃基基团的分散剂在本文中称之“相对低分子量的分散剂”。有约 150-500 个碳原子的烃基基团的分散剂在本文中称之“相对高分子量的分散剂”。关于非常高分子量的取代琥珀酸酐，更确切的是指数均分子量(Mn)，因为制备这些取代琥珀酸酐所使用的烯烃可以包括一种由低分子量烯烃单体(例如乙烯、丙烯和异丁烯)聚合得到的不同分子量组分的混合物。

马来酸酐与烯烃的摩尔比的变化范围很宽。例如，它可以从约 5:1 改变到 1: 5，作为另一个实例，从约 1: 1 改变到 3: 1。使用烯烃，例如数均分子量约 500-7000，作为深一层实例，约 800-3000 或更高的聚异丁烯，和乙烯- α -烯烃共聚物时，可以使用化学计算量过量的马来酸酐，例如每摩尔烯烃约 1.1-3 摩尔马来酸酐。未反应的马来酸酐

可以从得到的反应混合物中蒸去。

烃基-取代的琥珀酸酐包括多烷基或多烯基琥珀酸酐，它们是在本技术领域熟知的反应条件下由马来酸酐与希望的聚烯烃或氯化聚烯烃进行反应制备得到的。例如，由聚烯烃与马来酸酐的热反应可以制备这样的琥珀酸酐，例如 US 3 361 673、3 676 089 和 5 454 964 所描述的。或者，让氯化聚烯烃与马来酸酐反应可以制备取代的琥珀酸酐，例如 US 3 172 892 所描述的。例如在 US 4 234 435、5 620 486 和 5 393 309 中可以看到对烃基-取代的琥珀酸酐所作的进一步讨论。典型地，这些烃基-取代基应含有约 40-500 个碳原子。

采用通常的还原条件，例如催化氢化条件，可以将聚烯基琥珀酸酐转化成聚烷基琥珀酸酐。催化氢化的合适催化剂是炭披钯。同样地，采用类似的还原条件，可以将聚烯基琥珀酰亚胺转化成聚烷基琥珀酰亚胺。

这里使用的琥珀酸酐上聚烷基或聚烯基取代基一般是由聚烯烃衍生的，该聚烯烃是单烯烃，特别是 1-单-烯烃，例如乙烯、丙烯和丁烯的聚合物或共聚物。例如，使用的单-烯烃应有约 2-24 个碳原子，作为深一层实例，约 3-12 个碳原子。合适的单-烯烃包括丙烯、丁烯，尤其是异丁烯、1-辛烯和 1-癸烯。由这样单-烯烃制备的聚烯烃包括聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯，和由 1-辛烯和 1-癸烯制备的聚 α -烯烃。

在某些具体实施方式中，无灰分散剂可以包括胺的一种或多种烯基琥珀酰亚胺，该胺有至少一个能生成酰亚胺基团的伯胺基团。采用通常的方法，例如将烯基琥珀酸酐、酸、酸-酯、酰卤或低级烷基酯与一种含有至少一个伯氨基基团的胺进行加热，可以生成烯基琥珀酰亚胺。将聚烯烃与马来酸酐的混合物加热到约 180-220℃ 可以很容易制得烯基琥珀酸酐。聚烯烃可以是低级单烯烃的聚合物或共聚物，例如乙烯、丙烯、异丁烯等，它们的数均分子量是约 900-3000，其数均分子量是采用凝胶渗透色谱(GPC)测定的。

能用于制备无灰分散剂的胺包括有至少一个可以反应生成酰亚胺基团的伯氨基基团和至少一个附加伯或仲氨基基团和/或至少一个羟基基团的任何胺。几个代表性实例是：N-甲基-丙二胺、N-十二烷基-丙二胺、N-氨基丙基-哌嗪、乙醇胺、N-乙醇-乙二胺等。

使分子中有碱性氮的无灰分散剂硼化可以制备硼化分散剂。硼化

分散剂可以含有至少一个聚烯部分。作为深一层实例，硼化分散剂可以包括至少两个聚烯部分。聚烯部分可以有从约 900 重均分子量到约 3000 重均分子量的分子量。聚烯部分例如可以有从约 1300 重均分子量到约 2100 重均分子量的分子量。作为深一层实例，聚烯部分可以有约 2100 重均分子量的分子量。聚烯部分可以包括聚丁烯基团。可以用于硼化上述各种类型无灰分散剂的方法例如在下述专利中描述过：US 3 087 936、3 254 025、3 281 428、3 282 955、2 284 409、2 284 410、3 338 832、3 344 069、3 533 945、3 658 836、3 703 536、3 718 663、4 455 243、和 4 652 387。

10 硼化分散剂可以包括用硼处理使其硼酸化分散剂含有高达约 1 重量%硼的高分子量分散剂。作为另一个实例，硼化分散剂可以含有约 0.7 重量%或 0.7 重量%以下的硼。作为深一层实例，硼酸化分散剂可以含有 0.1-0.7 重量%硼。作为更深一层实例，硼化分散剂可以含有 0.25-0.7 重量%硼。作为深一层实例，硼化分散剂可以含有 0.35-0.7 重量%硼。为了易于处理，这种分散剂可以溶于具有适当粘度的油中。应该理解，这里给出的重量百分数是没有添加任何稀释油的纯分散剂的重量百分数。

硼化分散剂还可以与有机酸、酸酐和/或醛/酚混合物反应。这样一种方法例如可以提升与弹体密封件的相容性。这种硼化分散剂还可以包括一种硼化分散剂混合物。作为深一层实例，这种硼化分散剂可以包括含氮分散剂和/或可以是无磷的。

20 硼化分散剂在润滑剂组合物中的量是约 1-5 重量%。此外，这种流体可以含有约 1.25-3 重量%硼酸化分散剂。此外，这种流体可以含有约 1.5-2.5 重量%硼化分散剂。另外，这种润滑剂组合物含有硼化分散剂的量可足以为最终组合物提供高达 250ppm(重量)的硼，例如像为最终组合物提供 50-250ppm(重量)的硼。

25 用无机磷酸或酸酐处理无灰分散剂可以制备磷酸化分散剂。可以用于制备后处理无灰分散剂的有用磷酸或酸酐包括亚磷酸(H_3PO_3)、磷酸、连二磷酸、三氧化二磷(P_2O_3)、四氧化二磷(P_2O_4)、磷酸酐(P_2O_5)。可以使用两种或两种以上这样化合物的混合物。与为本发明目的而使用的含碱性氮分散剂反应的二烷基亚磷酸氢酯说明性实例，包括亚磷酸氢二乙酯、亚磷酸氢二丁酯、亚磷酸氢二-2-乙基己酯、亚磷酸氢二

癸酯、亚磷酸氢二环己酯、亚磷酸氢二苯酯、亚磷酸氢异丙基辛酯、亚磷酸氢双十四烷酯、亚磷酸氢二苄酯等。通常地，烃基基团每个应含有高达约 30 碳原子。可以使用两种或两种以上这样亚磷酸酯混合物。亚磷酸氢二丁酯是一种合适的二烃基亚磷酸酯。实施本发明时可以使用 5 的单烃基亚磷酸酯包括这样化合物，如亚磷酸单甲酯、亚磷酸单乙酯、亚磷酸单丁酯、亚磷酸单己酯、亚磷酸单甲苯酯、亚磷酸单苄酯、亚磷酸单烯丙酯等以及两种或两种以上这样化合物的混合物。这种烃基基团通常应含有高达约 30 个碳原子。单烃基和二烃基亚磷酸酯混合物也是合适的，三烃基亚磷酸酯和上述亚磷酸酯硫类似物也是合适的。例如 US 5 171 466 描述了磷酸化无灰分散剂。 10

让琥珀酰亚胺与乙醇酸反应也可以使无灰分散剂组分乙醇酸化，如 US 5 235 067 中所描述的。

从 Afton Chemical Corporation of Richmond, Virginia 以商品名 HiTEC®637 可获得特别合适的无灰分散剂。

15 齿轮油添加剂包组分

本公开齿轮油润滑剂组合物的其它组分是一种齿轮油添加剂包。齿轮添加剂包典型地含有一种或多种下述添加剂：腐蚀抑制剂、特高压添加剂、抗磨损剂、缓蚀剂、消泡剂和加工油。齿轮添加剂包可以是(尽管它不必是)一种完全-配制的齿轮添加剂包，例如满足 API GL- 20 5 和/或 API MT-1 和/或 MIL-PRF-2105E 和/或 AGMA 9005-D94 要求的包。在这种齿轮添加剂包中，组分的类型和量应取决于这种产品的预定最终用途。齿轮添加剂包的量典型地是以该润滑剂组合物的总重量计约 2-25 重量%。

一种合适的齿轮油添加剂包是从 Afton Chemical Corporation 以 25 商品名 HiTEC®340 获得的齿轮油添加剂包。

特高压剂

在这种齿轮油添加剂包中可以使用各种类型的含硫特高压剂。实例包括二烃基多硫化物；硫化烯烃；天然和合成源的硫化脂肪酸酯；三硫酮；硫化噻吩衍生物；硫化萜烯；C₂-C₈ 单烯烃硫化低聚物；以及硫化 Diels-Alder 加成物，例如在 US 再版专利 Re 27 331 中公开的那些硫化 Diels-Alder 加成物。特别实例包括硫化聚异丁烯、硫化异 30 丁烯、硫化二异丁烯、硫化三异丁烯、二环己基多硫化物、二苯基多

硫化物、二苄基多硫化物、二壬基多硫化物，以及二叔丁基多硫化物混合物，其中例如二叔丁基三硫化物、二叔丁基四硫化物和二叔丁基五硫化物的混合物。还可以使用这些类含硫特高压剂的组合，例如硫化异丁烯和二叔丁基三硫化物的组合、硫化异丁烯与二壬基三硫化物的组合、硫化妥尔油和二苄基多硫化物的组合。在齿轮油添加剂包中，特高压剂的量是以该添加剂包总重量计约 75-95 重量%。根据这种润滑剂组合物中活性硫的含量，这种润滑剂组合物可以含有约 1-3 重量%活性硫。

抗磨损剂

抗磨损剂可以是含磷抗磨损剂，它们可以包括磷酸有机酯、亚磷酸或其胺盐。例如，含磷抗磨损剂可以包括一种或多种二烷基亚磷酸酯、三烷基亚磷酸酯、二烷基磷酸酯、三烷基磷酸酯及其任何硫的类似物，以及其任何胺盐。作为深一层实例，含磷抗磨损剂可以包括至少一种亚磷酸氢二丁酯(例如从 Afton Chemical Corporation of Richmond, Virginia 获得的 HiTEC®528 抗磨损剂)和硫化亚磷酸氢二丁酯胺盐(例如从 Afton Chemical Corporation 获得的 HiTEC®833 抗磨损剂)。

含磷抗磨损剂的量可以足以为这种润滑组合物提供约 200-700ppm(以重量计)磷。作为深一层实例，含磷抗磨损剂的量可以足以为这种润滑组合物提供约 150-450ppm(以重量计)磷。

齿轮油添加剂包组分可以含有约 1-10 重量%含磷抗磨损剂。作为深一层实例，齿轮油添加剂包组分可以含有约 3-8 重量%含磷抗磨损剂。作为一个实例，齿轮油添加剂包组分可以含有约 4.5-5.5 重量%酸式磷酸戊酯。

腐蚀抑制剂

在齿轮油添加剂包中，使用的铜腐蚀抑制剂可以包括噻唑、三唑和噻二唑。实例包括苯并三唑、甲苯基三唑、辛基三唑、癸基三唑、十二烷基三唑、2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-炔巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-炔二巯基-1,3,4-噻二唑、2,5-双-(炔巯基)-1,3,4-噻二唑和 2,5-双-(炔二巯基)-1,3,4-噻二唑。合适的化合物包括 1,3,4-噻二唑，特别是 2-炔二巯基-5-巯基-1,3,4-二噻二唑和 2,5-双-(炔二巯基)-1,3,4-噻二唑，其中许多都是作为商品可获得的。其它合适的

铜腐蚀抑制剂包括醚胺；聚乙氧基化合物，例如乙氧基化胺、乙氧基化酚和乙氧基化醇；咪唑啉等。例如参见 US 3 663 561 和 4 097 387。在齿轮油添加剂包组分中的浓度典型高达 5 重量%。合适的铜腐蚀抑制剂包括无灰二烷基噻二唑。一种在商业上可获得的无灰二烷基噻二唑实例是 Afton Chemical Corporation 获得的 HiTEC®4313 腐蚀抑制剂。

缓蚀剂

缓蚀剂是在齿轮油添加剂包中典型含有的另外抑制添加剂。这样的材料包括单羧酸和聚羧酸。合适的单羧酸实例是辛酸、癸酸和十二烷酸。合适的聚羧酸包括二聚物和三聚物酸，例如由像妥尔脂肪酸、油酸、亚油酸等这样酸得到的酸。这类产品通常可从各种商业来源获得，例如像 Humko Chemical Division of Witco Chemical Corporation 以商品名 HYSTRENE 和 Henkel Corporation 以商品名 EMPOL 销售的二聚物和三聚物酸。

可以使用的另外有用类型的缓蚀剂是由烯基琥珀酸和烯基琥珀酸酐腐蚀抑制剂组成的，例如像四烯基琥珀酸、四烯基琥珀酸酐、十四烯基琥珀酸、十四烯基琥珀酸酐、十六烯基琥珀酸、十六烯基琥珀酸酐等。在烯基中有约 8-24 个碳原子的烯基琥珀酸与例如聚乙二醇的醇的半酯也是有用的。

另外其它合适的缓蚀剂包括醚胺；酸式磷酸酯；胺类；聚乙氧基化合物，例如乙氧基化胺类、乙氧基化酚类和乙氧基化醇类；咪唑啉、氨基琥珀酸或其衍生物等。这些类型的材料都是作为商品可获得的。可以使用这样缓蚀剂的混合物。在齿轮油添加剂包组分中，缓蚀剂的量可以是以齿轮油添加剂包总重量计约 2-8 重量%。

消泡剂

消泡剂构成齿轮油添加剂包的另一组分。消泡剂可以选自硅氧烷、聚丙烯酸酯、表面活性剂等。一种合适的丙烯酸消泡剂材料是从 Monsanto Company 获得的 PC-2244。在齿轮油添加剂包中，消泡剂的量是以齿轮油添加剂包总重量计约 0.5-2.0 重量%。

加工油

齿轮油添加剂包中使用的加工油可以是天然油、矿物油或这些油的共混物。这种油可以是石蜡油、环烷油或矿物油共混物。按照一个

具体实施方式，加工油是 60 中性矿物油。在齿轮油添加剂包中加工油的量足以溶解添加剂包的组分。典型地，添加剂包应含有约 2-10 重量%的加工油。

下面非限制性实施例用于说明公开具体实施方式的观点。实施例 5 没有试图限制本文公开的具体实施方式。

实施例

一种齿轮油润滑剂(样品 1)配制如下：

组分	重量百分数
8 厘斯聚 α 烯烃基础油	11.59
100 厘斯聚 α 烯烃基础油	47.00
烷基化萘基础油	28.00
密封膨胀剂	8.00
齿轮油添加剂包	4.00
硼化无灰分散剂	1.31
受阻酚抗氧化剂	0.03
烷基化二苯胺抗氧化剂	0.03
加工油	0.04

上述齿轮油配方的粘度等级为 80W-140，根据 ASTM D 5704(L-60-1)，采用 SAE J2360 方法进行了热和氧化稳定性试验 300 小时。结果列于下表。

	SAE J2360	样品 1
氧化稳定性试验(L-60-1)	50 小时	300 小时
粘度升高(%)	100 Max.	89.24
戊烷不溶物(重量%)	3.0 Max.	-0.86
甲苯不溶物(重量%)	2.0 Max.	0.06
碳漆(额定值)	7.5 Min.	8.30
泥状沉积物(额定值)	9.4 Min.	0.47

由上表清楚看出，公开具体实施方式的齿轮油润滑剂在苛刻的条件下有突出的性能，尽管长时间后它也能提供相对低的粘度升高，相

对高的泥状沉积物和碳漆额定值。应预料本文公开的齿轮油配方将提供延长的排空间隔，不会引起车辆部件(例如车轴)过分磨损。

在整个这份说明书中多处都提到了许多 US 专利。所有引用的文件显然以全文引入本公开中，好像本文已完全提出。

- 5 本技术领域的技术人员在研究本文公开的说明书和实施后，本发明的其它具体实施方式将变得显而易见。使用整个说明书和权利要求书时，“一种”可以指一种或一种以上。除非另外指出，在说明书和权利要求书中使用表示组分、性质，例如分子量、百分数、比、反应条件等的量的所有数字，在所有情况下都应理解是用术语“约”修饰的。
- 10 因此，除非另外指出，在说明书和权利要求书中提到的数字参数是近似值，它们可以随本发明得到的寻求理想性质而改变。丝毫并不作为试图限制与权利要求范围等效原则的应用，每个数字参数应该至少按照报告有效数字的数和采用一般舍入方法进行解释。尽管提出本发明宽范围的数字范围和参数是近似的，但尽可能精确地报告了在特别
- 15 实施例提出的数值。但是，任何数值固有地包含了必需由在其相应测试测量中测得的标准偏差所得到的一定误差。意图是，由于说明书和实施例只是看作例证性的，下述权利要求指出了本发明的真实范围和精神表明。