

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680010386.8

[51] Int. Cl.

C10M 163/00 (2006.01)

C10M 159/12 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月26日

[11] 公开号 CN 101151353A

[22] 申请日 2006.3.27

[21] 申请号 200680010386.8

[30] 优先权

[32] 2005.3.28 [33] US [31] 60/665,715

[86] 国际申请 PCT/US2006/011116 2006.3.27

[87] 国际公布 WO2006/105022 英 2006.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.28

[71] 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 J·R·布朗 P·E·亚当斯

V·A·卡里克 B·R·多纳

W·D·亚伯拉罕 J·S·维拉多

R·M·朗格 P·E·莫热

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 张耀宏

权利要求书2页 说明书22页

[54] 发明名称

钛化合物和络合物作为润滑剂中的添加剂

[57] 摘要

一种润滑组合物，含有润滑粘度的油，1到1000ppm重量以可溶于油的含钛材料形式的钛，和至少一种其它润滑剂添加剂，该组合物给发动机用油的性能，例如沉积控制、氧化和过滤性带来有益效果。

1. 一种内燃发动机的润滑方法,包括向所述发动机提供一种包含如下物质的润滑组合物:

(a) 润滑粘度的油;

(b) 约 1 到约 1000ppm 重量的钛,其形式为数均分子量小于 20,000、可溶于油的含钛材料;

(c) 非含钛抗氧化剂的抗氧化剂,和

(d) 非含钛清净剂的含金属清净剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述可溶于油的含钛材料包括钛(IV)的烷氧基物或者羧酸盐。

3. 如权利要求 1 所述的润滑组合物,其中所述可溶于油的含钛材料包括异丙氧基钛(IV)。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述可溶于油的含钛材料包括钛改性的分散剂。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述可溶于油的含钛材料包括烷氧基钛和烷基取代的琥珀酸酐的反应产物。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述可溶于油的含钛材料包括表面改性的 TiO_2 纳米颗粒。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中钛的含量约为 1 到小于 50ppm 重量。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中钼在组合物中的含量小于 150ppm 重量。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述润滑组合物还包含选自下列物质的至少一种添加剂:

(e) 耐磨剂和

(f) 分散剂。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中耐磨剂包括含磷的耐磨剂。

11. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述组合物含有小于约 1200ppm 重量的磷。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述内燃机是重型柴油机。

13. 一种润滑组合物, 含有:

- (a) 润滑粘度的油;
- (b) 约 1 到小于 50ppm 重量的钛, 其形式为可溶于油的含钛材料, 选自烷氧基钛、钛改性的分散剂、芳族羧酸的钛盐和含硫酸的钛盐; 和
- (c) 选自下列物质的至少一种添加剂:
 - (i) 耐磨剂,
 - (ii) 分散剂,
 - (iii) 抗氧化剂, 和
 - (iv) 清净剂。

14. 一种制备润滑组合物的方法, 包括将权利要求 13 中所述组分混合。

15. 一种通过权利要求 14 将所述组分混合制得的组合物。

钛化合物和络合物作为润滑剂中的添加剂

相关申请的交叉引用

本申请要求申请日为2005年3月28日的美国临时申请60,665,715的优先权。

发明背景

本发明涉及一种润滑剂组合物，其包含对例如发动机用油性能，如沉积控制、氧化和过滤性有益的可溶性含钛材料。

现行和正在制定中的针对曲轴箱润滑剂的技术规范，如针对客车马达润滑油的GF-4，针对重型柴油发动机的PC-10表明符合政府技术规范的标准日益严格。其中特别受关注的是对硫和磷的限制。人们普遍认为，降低这些限制范围可能对发动机性能、发动机磨损和发动机用油的氧化造成严重影响。这是因为过去发动机用油中磷含量的主要来源是二烷基二硫代磷酸锌（ZDP），并且长期以来ZDP被用来赋予发动机用油耐磨和抗氧化性能。因此，由于预料要降低发动机用油中ZDP的含量，所以需要一种替代物来防止发动机性能、发动机磨损和发动机用油氧化这些性质中的一种或多种恶化。无论润滑剂中是否含有ZDP和相关材料，这种改善的保护都是令人期望的。理想润滑剂的磷、硫和灰分（按照ASTM D-874即硫酸盐灰分，样品金属含量的测量方法）其中一种或多种的含量可能低。

美国专利6,624,187（Schwind等，2003年11月4日）公开了润滑组合物、浓缩物和润滑脂，其含有有机多硫化物和高碱性组合物或者磷或者硼化合物的组合。可用于碱性金属化合物中的金属包括钛（等）。

美国专利5,968,880（Mathur等，1999年10月19日）公开了含有某种硫代磷酸酯的润滑组合物、官能流体和润滑脂。可以存在硼抗磨或者抗高

压剂，其可以是硼酸盐化的高碱性金属盐。该碱性金属化合物的金属的例子包括钛（等）。

美国专利 5,811,378 (Lange, 1998 年 9 月 22 日) 公开了用于润滑油的含金属分散粘度改进剂，其包含接枝有 α,β -不饱和羧酸的烃聚合物与烃取代的多元羧酸的含氮和金属的衍生物的反应产物。该金属可以选自钛（等）。

美国专利 5,614,480 (Salomon 等, 1997 年 3 月 25 日) 公开了润滑组合物和浓缩物，其包含润滑粘度的油、羧酸衍生物和碱金属高碱性盐。还公开了抗氧化剂，其可以是一种可溶于油的含过渡金属的组合物。该过渡金属可以选自钛（等）。

表面改性的 TiO_2 颗粒形式的钛也已公开作为液体链烷烃中的添加剂以赋予摩擦和磨损性能。参见例如 Q. Xue 等, *Wear* 213, 29 - 32, 1997。

现已发现，例如以某种钛化合物形式提供的钛的存在对一种或多种上述性能具有有益的影响。特别地，例如异丙氧基钛的这种材料在 Komatsu 热管沉积物筛分 (Hot Tube Deposits screen) 试验 (KHT)、KIES 过滤性能试验、分散剂成漆板焦化 (Dispersant Panel Coker) 试验 (一种用于评价发动机用油沉积物形成趋势的试验) 和 Cat IM - PC 试验的其中一个或多个中带来有益影响。

发明内容

本发明提供了一种润滑组合物，其包含：

- (a) 润滑粘度的油；
- (b) 1 到 1000 ppm 重量以可溶于油的含钛材料形式的钛；和
- (c) 至少一种选自下面物质的添加剂
 - (i) 耐磨剂，
 - (ii) 分散剂，
 - (iii) 抗氧化剂，和
 - (iv) 清净剂。

在另一实施方案中，本发明提供了一种润滑组合物，其含有：

- (a) 润滑粘度的油；
- (b) 1 到小于 50 ppm 重量以可溶于油的含钛材料形式的钛，其选自钛的醇盐、钛的改性分散剂、芳族羧酸的钛盐和含硫酸的钛盐；和
- (c) 至少一种选自下面物质的添加剂
 - (i) 耐磨剂，
 - (ii) 分散剂，
 - (iii) 抗氧化剂，和
 - (iv) 清净剂

本发明还提供了一种制备润滑组合物的方法，包括将上述成分组合，以及润滑机械设备的方法，包括向其提供上述润滑组合物。

本发明还提供了一种通过向其提供上述润滑组合物而润滑发动机，例如重型柴油发动机的方法。

在一种实施方案中，本发明提供了润滑内燃发动机的方法，包括向所述发动机提供包含下列物质的润滑组合物：

- (a) 润滑粘度的油；
- (b) 1 到 1000 ppm 重量以数均分子量小于 20,000 的可溶于油的含钛材料形式的钛；
- (c) 非含钛抗氧化剂的抗氧化剂，和
- (d) 非含钛清净剂的含金属清净剂。

在另一实施方案中，本发明提供了一种润滑内燃发动机的方法，包括向所述发动机提供包含下列物质的润滑组合物：

- (a) 润滑粘度的油；
- (b) 1 到小于 50 ppm 重量以数均分子量小于 20,000 的可溶于油的含钛材料形式的钛；
- (c) 非含钛抗氧化剂的抗氧化剂，和
- (d) 非含钛清净剂的含金属清净剂。

本发明的详细说明

下面通过非限制性说明描述各种优选的特征和实施方案。

本发明的一个成分是润滑粘度的油，也称为基础油。用于本发明润滑油组合物中的基础油可以选自如美国石油学会(API)基础油互换性指南中所规定的 I-V 类中的任何一种基础油。这五种基础油如下所示：

基础油类别	硫(%)		饱和度(%)	粘度指数
I 类	>0.03	和/或	<90	80 - 120
II 类	<0.03	和	>90	80 - 120
III 类	<0.03	和	>90	>120
IV 类	所有聚 α 烯烃 (PAOs)			
V 类	不包括在 I、II、III 或者 IV 类中的所有其它物质			

I、II 和 III 类是矿物油基础料。则该润滑粘度的油可以包括天然或者合成润滑油及其混合物。矿物油和合成油的混合物，特别是聚 α 烯烃油和聚酯油经常使用。

天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油及其它植物酸酯)以及矿物润滑油，例如链烷烃、环烷烃或者链烷烃-环烷烃混合型的经溶剂处理或酸处理的矿物润滑油和液体石油。加氢处理或者加氢裂化的油包括在适用润滑粘度油的范围内。

源自煤或页岩的润滑粘度的油也适用。合成润滑油包括烃油和卤代烃油，例如聚合和共聚烯烃及其混合物、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和它们的衍生物，类似物和同系物。

氧化烯聚合物和共聚物及其衍生物，以及端羟基已通过例如酯化或醚化而改性的那些构成另一类可以使用的已知合成润滑油。

另一类可以使用的合适合成润滑油包括二元羧酸的酯和由 C5 到 C12 一元羧酸与多元醇或多元醇醚制成的酯。其它合成润滑油包括含磷酸的液态酯、四氢呋喃聚合物、硅基油例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或者聚芳氧基-硅氧烷油、和硅酸酯油。

加氢处理的环烃油，以及通过 Fischer Tropsch 气到液的合成步骤，随后加氢异构化制备的油也是已知的，并且可以使用。

上面公开类型的未精制、精制和再精制的油，天然的或者合成的(以及这些中任何两种或者更多种的混合物)都可以用在本发明的组合物中。未精制的油是直接从天然或者合成源得到而未经进一步纯化处理的那些。精制油类似未精制油，不同之处在于前者已经在一个或多个纯化步骤中得到进一步处理，以改善一种或多种性能。再精制油通过对已经使用过的精制油应用类似于用于获得精制油的那些工艺而获得。这些再精制油往往要经过涉及除去废添加剂和油分解产物的技术的额外处理。

本发明还含有以可溶于油的含钛材料，或者更一般为可溶于烃的材料形式的钛。“可溶于油”或者“可溶于烃”是指在宏观或粗视(gross)规模上溶解或者分散在油或烃(如该情况可以通常是矿物油)中，使得可以制备实用的溶液或者分散体的材料。为了制备适用的润滑剂配方，钛材料应该在几天或者几星期内不会沉淀或者沉降出。这种材料可以在分子规模上显示真实的溶解度，或者可以以尺寸或规模不同的团聚形式存在，但是前提是它们已经在粗视规模上溶解或者分散。

可溶于油的含钛材料的性质可以不同。可以用在本发明中或可以用于制备本发明可溶于油的材料钛化合物包括各种 Ti(IV)化合物，例如氧化钛(IV)；硫化钛(IV)；硝酸钛(IV)；烷氧基钛(IV)，例如甲氧基钛、乙氧基钛、丙氧基钛、异丙氧基钛、丁氧基钛；以及其它钛化合物或者络合物，包括但不限于酚钛；羧酸钛，例如 2-乙基-1-3-己二酸钛(IV)，或者柠檬酸钛或者油酸钛；2-乙基六氧化钛(IV)；和(三乙醇胺)异丙氧基钛(IV)。本发明包括的其它形式的钛包括磷酸钛，例如二硫代磷酸钛(例如二烷基二硫化磷酸钛)和磺酸钛(例如烷基磺酸钛)，或者一般地钛化合物与各种酸物质形成盐，特别是可溶于油的盐的反应产物。因此，钛化合物可以衍生自有机酸、醇和二醇等。Ti 化合物还可以以含有 Ti-O-Ti 结构的二聚或者低聚形式存在。这种钛材料可商购或者可以通过对本领域技术人员而言显而易见的合适合成技术而容易地制得。它们在室温下可以作为固体

或者液体存在，这取决于具体的化合物。它们还可以在合适惰性溶剂中的溶液形式提供。

在另一实施方案中，可以提供作为 Ti 改性分散剂，例如琥珀酰亚胺分散剂的钛。这种材料可以通过在烷氧基钛和烷基取代的琥珀酸酐，例如烯基- (或者烷基)琥珀酸酐之间形成钛的混合酸酐而制备。所得钛酸酯-琥珀酸酯中间体可以直接使用，或者可以与下面许多材料中的任一种反应，例如 (a) 具有自由可缩合 NH 官能团的聚胺基琥珀酰亚胺/酰胺分散剂；(b) 聚胺基琥珀酰亚胺/酰胺分散剂的组分，即烯基- (或者烷基-)琥珀酸酐和聚胺，(c) 通过取代琥珀酸酐与多元醇、氨基醇、聚胺或其混合物反应而制得的含羟基聚酯分散剂。可替换地，该钛酸酯-琥珀酸酯中间体可以与其它试剂，如醇、氨基醇、醚醇、聚醚醇或者多元醇，或者脂肪酸反应，并且其产物或者直接使用以赋予润滑剂 Ti，或者与上述琥珀酸分散剂进一步反应。例如，1 份 (摩尔) 钛酸四异丙酯可以与 2 份 (摩尔) 聚异丁烯取代的琥珀酸酐在 140 - 150 °C 下反应 5 - 6 小时，生成钛改性的分散剂或者中间体。所得材料 (30g) 可以与聚异丁烯取代的琥珀酸酐和聚亚乙基多胺混合物 (127 g + 稀释油) 的琥珀酰亚胺分散剂在 150 °C 下反应 1.5 小时，生成钛改性的琥珀酰亚胺分散剂。

在另一实施方案中，钛可以作为被钛盐化和/或螯合到钛上的甲苯基三唑低聚物提供。甲苯基三唑的表面活性使得它可以充当钛的供给体系，赋予如本文其它处描述的钛的性能优点以及甲苯基三唑的耐磨损性能。在一个实施方案中，该材料可以通过首先在惰性溶剂中混合甲苯基三唑 (1.5 eq) 和甲醛 (1.57 eq)，随后依次加入二乙醇胺 (1.5 eq) 和十六烷基琥珀酸酐 (1.5 eq) 和催化量的甲磺酸，同时加热并除去缩合水而制得。该中间体可以与异丙氧基 (isopropoxide) 钛 (0.554 eq) 在 60 °C 下反应，随后真空汽提以得到红色黏稠产物。

还可以提供其它形式的钛，例如表面改性的二氧化钛纳米颗粒，如 Q. Xue 等, *Wear* 213, 29 - 32, 1997 (Elsevier Science S.A.) 更详细描述，公开了平均直径为 5 nm，经 2-乙基己酸表面改性的 TiO₂ 纳米颗粒。据说这

种有机链覆盖的纳米颗粒在非极性和弱极性的有机溶剂中分散良好。它们的合成在 K. G. Severin 等, Chem. Mater. 6, 8990 - 898, 1994 中有更详细的描述。

在一个实施方案中, 钛并不是长链聚合物, 即高分子聚合物的一部分或者没有附于其上。因此, 在这些情况下, 该钛物质的数均分子量可以小于 150,000 或者小于 100,000 或者 30,000 或者 20,000 或者 10,000 或者 5000, 或者 3000 或者 2000, 例如约 1000 或者小于 1000。如上公开的提供钛的非聚合物的分子量范围一般低于这种聚合物。例如, 如可以容易计算的, 四烷氧基钛, 如异丙氧基钛可以具有 1000 或者更少, 或者 300 或者更少的数均分子量。如上所述, 钛改性的分散剂可以包括数均分子量为 3000 或更少, 或者 2000 或更少, 例如约 1000 的烷基取代基。

润滑剂中所存在的钛的量可以一般地为百万分之 1 到 1000 重量份 (ppm), 可替换地为 10 到 500 ppm 或者 10 到 150 ppm 或者 20 到 500 ppm 或者 20 到 300 ppm 或者 30 到 100 ppm, 或者又可替换地为 50 到 500 ppm。据认为, 本发明中所观察到的清洁/防污/抗氧化优点可以在较低浓度的钛, 如 5 - 100 或者 8 - 50 或者 8 - 45 或者 10 - 45 或者 15 - 30 或者 10 - 25 ppm 的钛, 或者 1 到小于 50 ppm, 或者 8 到小于 50 ppm (重量) 的钛下获得, 而不管化合物中的阴离子部分。据认为, 超过 50 或者 70 或者 100 ppm 的量仍然有效, 但是提供额外含量的钛所带来的成本可能逐渐抵消了所得到的好处。远远低于 8 或 10 ppm 的量可能不会提供特别有用的性能改善, 而超过 1000 ppm 的量所带来的额外改善可能不足以抵消额外费用。

这些限制可以随所调查的特定体系而变化, 并且在某种程度上可能受与钛相关的阴离子或者络合剂的影响。而且, 特定钛化合物的用量取决于与钛相关的阴离子或者络合基团的相对重量。例如, 一般市售形式的异丙氧基钛含有 16.8 重量%的钛。因此, 如果要提供 20 - 100 ppm 的钛, 则使用约 119 到约 595 ppm (也就是说, 约 0.01 到约 0.06 重量%) 的异丙氧基钛, 等等。

同样, 可以通过使用不同的特定钛化合物, 即该化合物具有不同的阴

离子部分或者络合部分,来获得不同的性能好处。例如,表面改性的 TiO₂ 颗粒可以赋予摩擦和磨损性能。类似地,被钛盐化和/或螯合到钛的甲苯基三唑低聚物可以赋予耐磨性能。以类似方式,包含较长链阴离子部分或者含有磷或者其他耐磨元素的阴离子部分的钛化合物可以通过阴离子的耐磨性质而赋予耐磨性能。例子包括新癸酸钛; 2-乙基六氧化钛; 2-丙氧基·三-异十八烷酸根(isooctadecanato)-O合钛(IV); 2,2(二-2-丙烯氧基(prepenolato)甲基)丁氧基·三-新癸酸根(neodecanato)-O合钛(IV); 2-丙氧基·三(二辛基)磷酸根(phosphato)-O合钛(IV); 和 2-丙氧基·三(十二烷基)苯硫酸根(benzenesulfanato)-O合钛(IV)。当使用任何这种赋予耐磨性材料时,它们的用量要适合赋予并且应该实际上赋予比不含这种化合物的润滑剂组合物的表面更好的表面磨损下降。

在某些实施方案中,该含钛材料可以选自烷氧基钛、钛改性分散剂、芳族羧酸(例如苯甲酸或者烷基取代的苯甲酸)的钛盐,和含硫酸(例如式 R-S-R'-CO₂H 的那些,其中 R 是烃基且 R' 是亚烃基)的钛盐。

可以用任何方便的方式将钛化合物提供给润滑剂组合物,例如通过加入到最终的润滑剂(表面处理 top-treating)中,或者通过将钛化合物以浓缩物形式预混在油或其它合适的溶剂中,任选地与一种或多种其它组分,如抗氧化剂、例如单油酸甘油酯的摩擦改性剂、例如琥珀酰亚胺分散剂的分散剂或者例如高碱性硫化酚盐清净剂的清净剂一起预混。这些其它组分一般与稀释油一起可以包含在添加剂包中,有时称之为 DI(清净剂-抑制剂)包。

其它常规组分可以用于制备本发明的润滑剂,例如一般用于曲轴箱润滑剂中的那些添加剂。曲轴箱润滑剂一般可以含有任何或者全部的下述组分。一种这样的添加剂是耐磨剂。

耐磨剂的例子包括含磷的耐磨损/极压的试剂,例如金属硫代磷酸盐、磷酸酯及其盐,含磷羧酸、酯、醚和酰胺,和亚磷酸盐/酯。含磷酸包括磷酸、磷酸、次磷酸以及包括二硫代磷酸和单硫代磷酸的硫代磷酸、硫代次磷酸和硫代磷酸。非含磷耐磨剂包括硼酸酯、含钼化合物和硫化烯烃。

含磷酸酯可以通过一种或多种含磷酸或酸酐与含有例如 1 到 30 个或 2 到 24 个或到 12 个碳原子的醇，包括各种类型的一元醇和二醇和多元醇反应制得。这种醇，包括市售醇混合物都已知。这些含磷酸酯的例子包括三苯基磷酸酯和三甲苯基磷酸酯。

在一个实施方案中，该含磷的耐磨/极压试剂可以是二硫代磷酸或二硫代磷酸 (phosphorodithioic acid)。二硫代磷酸可以由式 $(RO)_2PSSH$ 表示，其中每个 R 独立地为包含例如 3 到 30 个碳原子，或者至多 18 个，或者 12 个，或者 8 个碳原子的烃基。

该含磷酸酯的金属盐通过金属基体与含磷酸酯反应制得。金属基体可以是任何能够形成金属盐的金属化合物。金属基体的例子包括金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐等。该金属基体的金属包括第 IA、IIA、IB 到 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，例如钙或者镁；IIB 族金属，例如锌；或者 VIIB 族金属，例如锰。在一个实施方案中，该金属是镁、钙、锰或锌。该金属还可以是钛，但是在某些实施方案中该金属盐不是 Ti 盐。

在一个实施方案中，含磷的耐磨损/极压试剂是金属硫代磷酸盐，或者金属二硫代磷酸盐。金属硫代磷酸盐通过本领域人员熟知的方法制备。金属二硫代磷酸盐的例子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。

在一个实施方案中，该含磷耐磨剂是含磷的酰胺。该含磷的酰胺可以例如通过硫代磷酸或者二硫代磷酸酯与不饱和酰胺反应制得。不饱和酰胺的例子包括丙烯酰胺、N,N-亚甲基二(丙烯酰胺)、甲基丙烯酰胺、丁烯酰胺等等。该含磷酸和不饱和酰胺的反应产物可以进一步与连接或者偶联化合物，例如甲醛或者聚甲醛反应。该含磷的酰胺在本领域中已知，公开在美国专利 No. 4,670,169、4,770,807 和 4,876,374 中。

在一个实施方案中，该含磷耐磨/极压试剂是含磷羧酸酯，包含至少一种亚磷酸酯。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，各烷基独立地包含1到24个碳原子，或者1到18个或者2到8个碳原子。亚磷酸酯和它们的制备已知，并且许多亚磷酸酯可商购。特别适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。

其它含磷的耐磨剂包括三苯基硫代磷酸酯和二硫代磷酸酯，例如混合O,O-(2-甲基丙基戊基)-S-甲酯基-乙基二硫代磷酸酯和O,O-二异辛基-S-甲酯基-乙基-二硫代磷酸酯。

这种含磷耐磨剂在美国公开申请2003/0092585中有更详细的描述。

含磷耐磨剂的合适用量在某种程度上取决于所选定的具体试剂和它的效果。然而，在某些实施方案中，它可以以向组合物提供0.01到0.2重量%磷的量，或者以向组合物提供0.015到0.15或者0.02到0.1或者0.025到0.08%磷的量存在。对于亚磷酸氢二丁酯，例如((C₄H₉O)₂P(O)H)，其含有约16重量%的P，因而合适用量可以是0.062到0.56%。对于一般的二烷基二硫代磷酸锌(ZDP)，其可以含有11%P(以不含油基础计算)，它的合适用量可以为0.09到0.82%。据认为，本发明的好处有时可能在那些含有较少量的ZDP和其它锌、硫和磷(例如小于1200、1000、500、100或50 ppm磷)的来源的配方中更清楚实现。在某些实施方案中，磷的量可以是50到500 ppm或者50到600 ppm。

其它耐磨剂可以包括二硫代氨基甲酸酯化合物。在一个实施方案中，含二硫代氨基甲酸酯的组合物由二戊胺或二丁胺与二硫化碳反应，形成二硫代氨基甲酸或者盐，并最终与丙烯酰胺反应得到。该试剂或者全部耐磨剂的量可以类似于以上对含磷试剂所述的，例如在某些实施方案中为0.05到1重量%。

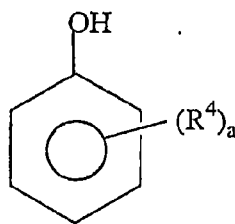
分散剂是润滑剂领域熟知的，主要包括称为无灰型分散剂和聚合物分散剂。无灰型分散剂的特征在于极性基团连接到分子量较高的烃链上。典型的无灰分散剂包括含氮分散剂，例如N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺，其

还可以通过与任何各种试剂反应而对分散剂进行后处理。这些试剂可以是尿素、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。美国专利 4,654,403 列出了这种处理的详细内容。

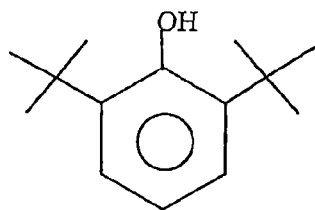
以不含油基础表示,本组合物中分散剂的量一般可以为 1 到 10 重量%,或者 1.5 到 9.0%,或者 2.0 到 8.0%。

另一组分是抗氧化剂。由于某些抗氧化剂可能含钛,因此在某些实施方案中可以存在的抗氧化剂不是含钛抗氧化剂。也就是说,尽管含钛抗氧化剂可能存在或可能不存在于润滑剂中,但在某些实施方案中可以存在不同或者其它的不含钛抗氧化剂。

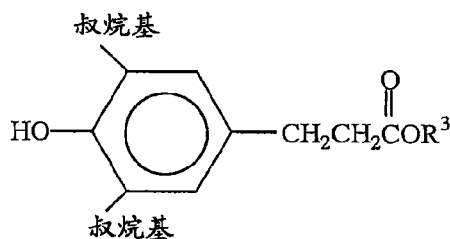
抗氧化剂包括酚类抗氧化剂,其可以具有下列通式:



其中 R^4 是含 1 到 24, 或者 4 到 18 个碳原子的烷基, a 是 1 到 5 或者 1 到 3, 或者 2 的整数。该酚可以是包含 2 或者 3 个叔丁基的丁基取代酚,例如:

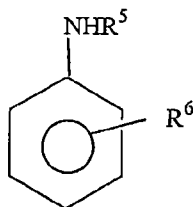


对位还可以被烃基或者桥接两个芳环的基团占据。在某些实施方案中,对位被含酯基团占据,例如下式的抗氧化剂:

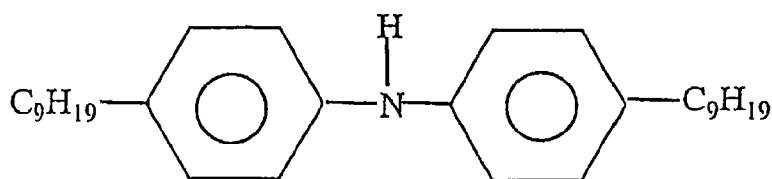


其中 R^3 是烃基，例如含有例如 1 到 18 个或者 2 到 12 个或者 2 到 8 个或者 2 到 6 个碳原子的烷基；叔烷基可以是叔丁基。在美国专利 6,559,105 中对这种抗氧化剂有更详细的描述。

抗氧化剂还包括芳胺，例如下式：



其中 R^5 可以是芳基，例如苯基，萘基或者由 R^7 取代的苯基，并且 R^6 和 R^7 可以独立地是氢或者含 1 到 24 或者 4 到 20 或者 6 到 12 个碳原子的烷基。在一个实施方案中，芳胺抗氧化剂可以包括烷基化二苯胺，例如下式的壬基化二苯胺或者二壬基化胺和单壬基化胺的混合物。



抗氧化剂还包括硫化烯烃，例如单或者二硫化物或者其混合物。这些材料具有的硫化物连接部分一般具有 1 到 10 个硫原子，例如 1 到 4 个或者 1 个或者 2 个。可以被硫化形成本发明的硫化有机组合物的材料包括油、脂肪酸和酯、烯烃和由其制得的聚烯烃、萜烯或者狄尔斯-阿德耳 (Diels-Alder) 反应加合物。某些这种硫化物质的制备方法详情可以从美国专利 No. 3,471,404 和 4,191,659 中找到。

钼化合物也可以充当抗氧化剂，并且这些材料还可以提供各种其它功用，如作为耐磨剂。在润滑油组合物中使用含钼和硫的组合物作为耐磨剂和抗氧化剂是已知的。例如，美国专利 No. 4,285,822 公开了包含含钼和硫的组合物润滑油组合物，该含钼和硫的组合物通过 (1) 混合极性溶剂、酸性钼化合物和可溶于油的碱性氮化合物，以形成含钼的络合物和 (2) 将该络合物与二硫化碳接触，以形成含钼和硫的组合物而制得。钼基抗氧化

剂可以存在或者可以不存在。在某些实施方案中，润滑剂配方包含少量或者不含钼，例如小于 500，或者小于 300 或者小于 150 或者小于 100 或者小于 50 或者小于 20 或者小于 10 或者小于 5 或者小于 1 ppm 重量的 Mo。

抗氧化剂的典型含量当然取决于具体的抗氧化剂和它的个体效果，但说明性总量可以是 0.01 到 5 重量%，或者 0.15 到 4.5% 或者 0.2 到 4%。另外，可以存在多于一种的抗氧化剂，并且这些抗氧化剂的某些组合就其组合后的总效果可以发挥协同作用。

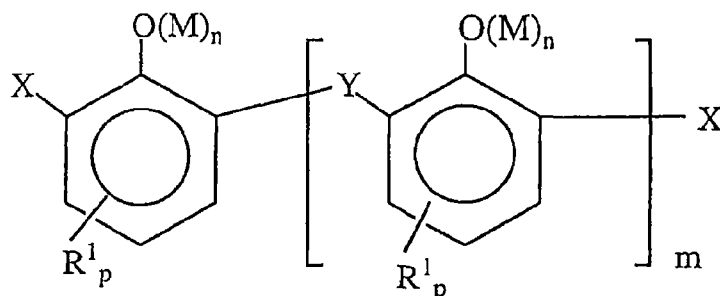
清净剂一般是高碱性物质。高碱性物质，或者称为高碱性或者过碱性盐，一般是单相均匀的牛顿体系，其特征在于金属含量超过按照化学计量中和金属和与该金属反应的特定酸性有机化合物所存在的量。该高碱性物质通过使酸性物质（一般是无机酸或者低级羧酸，优选二氧化碳）与包含酸性有机化合物、含有至少一种对所述酸性有机物质而言的惰性有机溶剂（例如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯）的反应介质、化学计量过量的金属碱（例如 Ca、Mg、Ba、Na 或者 K 化合物，以及其它金属）和例如酚或者醇的促进剂的混合物反应而制得。所述酸性有机物质往往具有足够数量的碳原子，以在油中提供一定程度的溶解度。过量金属的量通常用“金属比”表示。术语“金属比”是金属的总当量与酸性有机化合物当量的比值。中性金属盐的金属比为 1。金属含量是正盐中所存在金属的 4.5 倍的盐含有 3.5 当量的过量金属，或者其金属比为 4.5。

这种高碱性物质是本领域技术人员熟知的。描述用于制备例如长链烷基苯磺酸的磺酸、羧酸、包括高碱性硫化酚（硫桥接的酚）的酚、磷酸及这些物质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。

基于其它或更具体的酸性基材的清净剂包括水杨酸盐、salixarates 和水杨醇。典型的水杨酸盐清净剂是具有足够长的烃取代基以促进在油中溶解度的金属高碱性水杨酸盐。烃基取代的水杨酸可以通过相应酚，其碱金属盐与二氧化碳的反应制得。烃取代基可以是针对羧酸盐或者酚盐清净剂

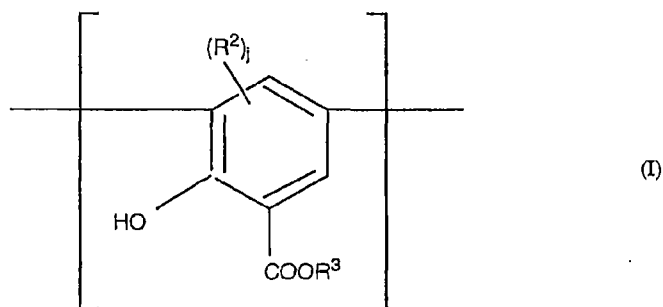
所述的。美国专利 No. 3,372,116 中描述了高碱性水杨酸清净剂及其制备。

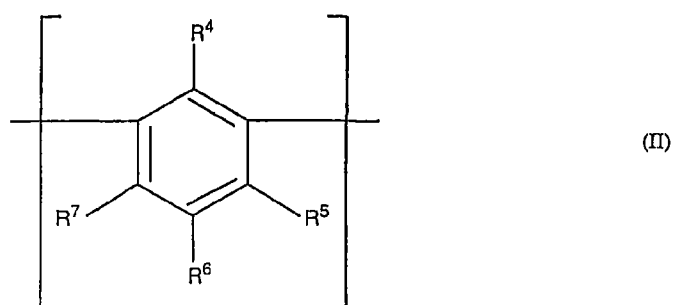
美国公开申请 2004 / 0102335 中更详细地描述了 salixarate 和水杨醇衍生物清净剂。水杨醇清净剂可以用下式表示：



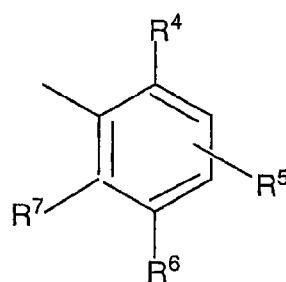
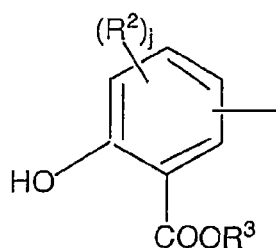
其中 X 包括-CHO 或者-CH₂OH, Y 包括-CH₂-或者-CH₂OCH₂-, 并且在典型的实施方案中, 这种-CHO 基团包含至少 10 摩尔%的 X 和 Y 基团; M 是金属离子的价态, 一般是一价或者二价。各个 n 独立地是 0 或者 1。R¹ 是一般含 1 到 60 个碳原子的烷基, m 是 0 到 10, 并且当 m > 0 时, 其中一个 X 基团可以是 H; 各个 p 独立地是 0, 1, 2 或者 3, 优选 1; 所有 R¹ 基团中的总碳原子数一般至少为 7。当 n 是 0 时, M 替换为 H 以形成未中和酚的-OH 基。优选的金属离子 M 是单价金属离子, 例如锂、钠、钾, 并且二价离子, 例如钙或者镁。美国专利 6,310,009 中更详细地描述了水杨醇衍生物和它们的制备方法。

salixarate 清净剂可以由包含至少一个式 (I) 或式 (II) 单元的基本线性化合物表示:





该化合物的各端具有式(III)或者式(IV)的端基:



这种基团由二价桥联基团 A 连接, 对于每个连接 A 可以相同或者不同。在上式(I) - (IV)中, R^3 是氢或者烷基; R^2 是羟基或者烷基, j 是 0、1 或者 2; R^6 是氢、烷基或者杂原子取代的烷基; 或者 R^4 是羟基且 R^5 和 R^7 独立地是氢、烷基或者杂原子取代的烷基, 或者 R^5 和 R^7 都是羟基且 R^4 是氢、烷基或者杂原子取代的烷基; 前提是 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中至少一个是含至少 8 个碳原子的烷基; 该分子平均包含单元(I)或者(III)中的至少一个和单元(II)或者(IV)中的至少一个, 并且该组合物中单元(I)和(III)的总数与单元(II)和(IV)的总数的比值为 0.1 :1 到 2 : 1。每次出现时可以相同或者不同的二价桥联基团“A”包括 $-\text{CH}_2-$ (亚甲基桥)和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (醚桥), 二者都可以源自甲醛或者甲醛等同物 (例如聚甲醛、福尔马林)。美国专利 6,200,936 和 PCT 公开 WO 01 / 56968 中更详细地描述了 salixarate 衍生物和它们的制备方法。据认为, salixarate 衍生物具有主要是线性而非大环的结构, 但是术语“salixarate”意在涵盖这两种结构。

清净剂的量以不含油基础计可以一般是 0.1 到 5.0 重量%。由于许多清

净剂含有 30 - 50 % 的稀释油, 所以这相当于例如约 0.2 到 12 重量 % 的市售油稀释的清净剂。在其它实施方案中, 清净剂的量可以为 0.2 到 4.0 重量 % 或者 0.3 - 3.0 重量 % (不含油)。

显然, 清净剂一般可以基于上述任何金属以及其它金属。因此, 钛基清净剂也有可能。因此, 虽然某些清净剂可以含有钛, 但在某些实施方案中可以存在的清净剂不是含钛清净剂。也就是说, 尽管含钛清净剂可以存在或可以不存在于本润滑剂中, 但在某些实施方案中可以存在不同或者另外的不含钛的清净剂。当然, 要认识到润滑剂内的金属离子可以从一种清净剂迁移到另一种清净剂中, 以致如果最初加入的清净剂是非钛清净剂, 一段时间后其某些分子可能与钛离子结合。在非含钛清净剂中这种偶然转移的钛离子的存在要解释为不可否认这种清净剂的存在。

本发明的组合物中可以包含粘度改进剂 (有时也称为粘度指数改进剂或者粘度调节剂)。粘度改进剂通常是聚合物, 包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、二烯烃聚合物、聚烷基苯乙烯、酯化苯乙烯-马来酸酐共聚物、烯基芳烃-共轭二烯烃共聚物和聚烯烃。除了本发明中的那些, 还具有分散剂和/或抗氧化性能的多官能粘度改进剂是已知的, 并且可以任选地额外用于本发明的产品中。

其它可以任选地用在本发明润滑油中的添加剂包括倾点下降剂、耐极压剂、耐磨剂、颜色稳定剂和消泡剂。

本发明组合物中可以包含的耐极压剂和腐蚀与氧化抑制剂的例子是氯化脂族烃、有机硫化物和多硫化物、含磷酯, 包括亚磷酸二烃酯和三烃酯, 以及钼化合物。

本文所述的各种添加剂可以直接加到润滑剂中。然而, 在一个实施方案中, 可以用浓缩物形成量的基本为惰性, 一般是液态的有机稀释剂, 例如矿物油或者合成油 (例如聚 α 烯烃) 将其稀释以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物通常占本发明组合物的 0.1 到 80 重量 %, 并且可以额外包含本领域已知的或者上述的一种或多种其它添加剂。可以使用例如 15%、20%、30% 或者 50% 添加剂或者更高的浓缩物。"浓缩物形成量" 一般是指油或者

其它溶剂比全配方润滑剂中所存在的量要小的量,例如小于85%或者80%或者70%或者60%。添加剂浓缩物可以通过将期望组分往往在升高的温度下,一般高达150℃或者130℃或者115℃下混合在一起而制得。

因此,本发明的润滑组合物当用于润滑机械设备,例如发动机传动系统的表面时,例如车辆中传动系统的活动部分,包括内燃机部件的内表面时,可以防止发动机性能、发动机磨损、发动机清洁情况、发动机用油的沉积控制、过滤性能以及氧化中的一个或多个性能变差。接着可以认为这种表面包括该润滑剂组合物涂层。

可润滑的内燃机可以包括汽油燃料发动机、火花点火发动机、柴油发动机、压缩点火发动机、二冲程循环发动机、四冲程循环发动机、机油盘润滑发动机、燃料润滑发动机、天然气燃料发动机、船用柴油机和固定发动机。可以应用这些发动机的运输工具包括汽车、卡车、越野汽车、海上运输工具、摩托车、全地形车和雪地车。在一个实施方案中,润滑的发动机是本领域技术人员熟知的重型柴油机,其可以包括油槽润滑的、二冲程或四冲程循环发动机。这种发动机的发动机排量可以大于3、大于5或者大于7L。

如本文所用的,术语"烃基取代基"或者"烃基"以本领域技术人员熟知的普通意义使用。具体地说,它是指具有直接连接到分子的其余部分上的碳原子,并且主要具有烃性质的基团。烃基的例子包括:

烃取代基,即,脂族(例如烷基或者烯基)、脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基、芳族-、脂族-和脂环-取代的芳族取代基,以及其中通过分子的其它部分而成环的环状取代基(例如两个取代基一起形成环);

取代的烃取代基,即,含非烃基团的取代基,并且在本发明的上下文中,该非烃基团并不改变该取代基的主要烃性质(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);

杂取代基,即,在本发明的上下文中具有烃主要特征的同时,在由碳原子组成的环或者链中包含非碳原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮,并且涵盖如吡啶基、咪唑基、噻吩基和咪唑基的取代基。一般说来,对于烃基

中每 10 个碳原子存在不超过 2 个, 优选不超过 1 个的非烃取代基; 一般地, 在该烃基中不存在非烃取代基。

众所周知, 上述某些物质在最终制剂中可能相互作用, 以致最终制剂的组分可能不同于最初添加的组分。例如, (例如清净剂的) 金属离子可以迁移到其它分子的其它酸性或者阴离子结合部位。由此形成的产物, 包括本发明组合物在其目标应用中形成的产物, 可能不容易描述。然而, 所有这种改变和反应产物都包括在本发明的范围内; 本发明包括通过混合上述组分制得的组合物。

实施例

制剂 A. 制备一种润滑剂制剂, 用于测试没有添加钛和添加钛的情况。该制剂包含下列组分:

100 重量份的 API 第 2 类基础料, 130 N 和 260 N;

15 份市售苯乙烯-异戊二烯粘度调节剂, 该市售物质中包含稀释油组分;

0.2 份马来酸酐/苯乙烯共聚物倾点下降剂(含约 54% 稀释油)

7.2 份琥珀酰亚胺分散剂(含 50% 稀释油)

3.04 份多种高碱性钙的磺酸盐、酚盐和 salixarate 清净剂(各含 27% 到 51% 的稀释油)

1.51 份抗氧化剂(硫化烯烃-硫化狄尔斯-阿德耳加合物)、受阻酚酯和二烷基芳基胺

0.98 份二(仲) 烷基二硫代磷酸锌(含 9% 稀释油)

0.01 份市售消泡剂

1.05 份额外的稀释油

用异丙氧基钛表面处理上述制剂, 以提供下表所示量的钛浓度。对该制剂进行 Komatsu 热管测试 (280°C), 其由插入通过并由铝加热部件加热的玻璃管组成。将样品经注射泵以 0.31 cm³ /hr 的流速泵送通过玻璃管 16 小时, 空气流速为 10 cm³ / min.。测试结束时, 冲洗这些管, 肉眼观察进行分级 (0 到 10 的等级), 0 表示黑色脏管, 10 表示干净的管。结果如

下表所示:

实施例	Ti, ppm	KHT 等级
1 (参考例)	0	2.5
2	10	2.5
3	25	7.0
4	37	7.5
5	65	7.5
6	96	7.5

对本发明的制剂还进行" KES 过滤性能试验"。在该测试中, 将 99g 样品(在这一情况下, 制剂 A 和异丙氧基钛所提供的所示量的钛) 与 1g 水一起在室温下摇动 12 到 24 小时。将所得混合物通过 5 μ m 孔的过滤器。结果表示为样品通过过滤器所需的分钟数。

实施例	Ti, ppm	KES 过滤性, 分钟 (试验 1, 试验 2)
7 (参考例)	0	40 分钟内只有 75ml 通过
8	37	4.25, 5.25
9	96	4.5, 5.25

制剂 B. 制备一种润滑剂制剂, 用于测试没有添加钛和添加钛的情况。该制剂包含下列组分:

93 重量份 API 第 2 类基础料, SAE - 30;

2.8 份琥珀酰亚胺分散剂(包含 49% 稀释油)

0.7 份二(仲) 烷基二硫代磷酸锌(含 9% 的稀释油)

3.1 份多种高碱性钙的磺酸盐和酚盐清净剂(各包含 27% 到 52% 的稀释油)

0.2 份市售酚类抗氧化剂

0.008 份市售消泡剂

0.1 份额外的稀释油

对制剂 B 和下表中所示量的异丙氧基钛(加入最终混合物中, 除另有标

注以外) 进行分散剂成漆板焦化测试。在该测试中, 将测试制剂样品喷溅到经加热的钢板 (330°C) 上 5 秒钟, 然后将该钢板烘焙 55 秒钟。以 1 分钟间隔重复该循环, 测试总共持续 3 小时。测试结束时, 确定钢板上沉积物的量, 以 mg 计。

下表还示出了这些样品的上述 Komatsu 热管测试结果。

实施例	异丙氧基钛, 份数	测定(计算)的 Ti, ppm	分散剂成漆板焦化沉积物, mg	Komatsu H.T.等级
10 (参考例)	0	(0)	104	5
11	0.0050	8(8)	80	4
12	0.010	23(17)	74	4
13	0.020	37(34)	64,69 ^a ,74 ^b	4,5 ^a ,5 ^b
14	0.040	72(67)	62	8.5
15	0.060	(101)	54	7

a. 首先将异丙氧基钛加到抗氧化剂中, 然后混合

b. 首先将异丙氧基钛加到其它组分的浓缩物中, 然后混合

结果表明, 即使钛为 8ppm 或更低, 以及可能明显更低的情况下, 分散剂成漆板焦化测试结果显著改善。它们还表明对于该制剂, 起始钛在约 35ppm 以上的 KHT 测试结果显著改善。(KHT 测试的变化性似乎为±1 单位)

制剂 C. 制备固定燃气发动机用的润滑剂制剂, 用于测试没有添加钛和添加钛的情况。该制剂包含下列组分:

100 重量份的 API 第 2 类基础料, 600N;

4.24 份琥珀酰亚胺分散剂(包含 40%稀释油)

0.30 份二(仲) 烷基二硫代磷酸锌 (包含 9%稀释油)

2.48 份高碱性钙的磺酸盐和酚盐清净剂(各包含 27%到 47%稀释油)

2.06 份市售抗氧化剂

0.007 份市售消泡剂

0.29 份额外的稀释油

对制剂 C 和下表中所示量的异丙氧基钛进行 Cat IM - PC 测试, ASTM 程序 D6618, 其用于评价发动机用油在四冲程循环柴油机中的活塞环卡住、活塞环和汽缸磨损以及活塞沉积物堆积情况。结果记录为加权总缺陷 (weighted total demerits, WTD) 和顶槽填充 (top groove fill, TGF)。还记录了 Komatsu 热管测试结果。

实施例	异丙氧基钛 份数	计算的 Ti, ppm	Cat 1M-PC		Komatsu H.T. 等级
			WTD	TGF%	
16 (参考例)	0	0	327.2	47	1
17	0.020	34	-	-	2.5
18	0.040	67	176.3	51	9
19	0.060	101	-	-	9

—表示未进行测量

结果表明, 在 Cat IM - PC 测试和 KHT 测试中都具有优异性能。

以上提到的每篇文件都通过引用包含于此。除了在实施例中, 或者另有明确说明以外, 说明书中表示物质的量、反应条件、分子量、碳原子数等的全部数量应理解为可用词“约”来修饰。除非另有说明, 本文提到的各化学品或者组合物应该解释为市售物质, 它可以包含异构体、副产物、衍生物以及通常理解为存在于市售物质中的其它这种物质。然而, 除非另有说明, 各化学组分的量没有考虑任何通常可以存在于市售物质中的溶剂或者稀释油。要理解到, 本文所提到的上限量和下限量、范围和比值上下限可以独立组合。同样, 本发明各元素的范围和含量可以与任何一种其它元素的范围或者含量一起使用。如本文所用的, 表述“基本上由……组成”允许含有不会对所讨论的组合物的基本和新特性产生实质性影响的物质。