



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101024794 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 21

(21) 申请号 200610169467. 4

10 段 - 第 8 页第 2 段 .

(22) 申请日 2006. 12. 15

US 5259967 A, 1993. 11. 09, 说明书第 2 栏第

3 段 - 第 14 栏第 1 段 .

(30) 优先权数据

05270092. 9 2005. 12. 15 EP

审查员 由元

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 R·费洛斯 R·W·肖 S·S·M·春

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10M 145/20 (2006. 01)

C10N 30/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1644665 A, 2005. 07. 27, 说明书第 3 页第

1 段 - 第 10 页第 10 段 .

EP 0575154 A, 1993. 12. 22, 说明书第 2 页第

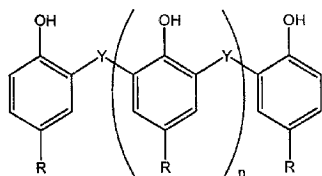
权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

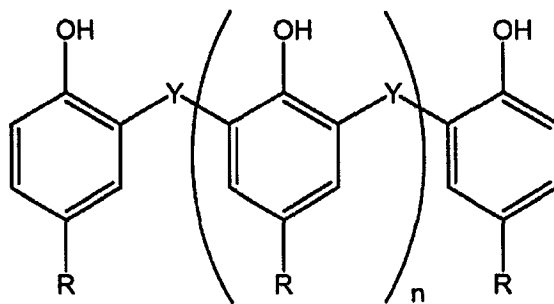
本发明涉及油溶性羟基酚醛缩合物作为润滑油组合物中的防锈剂的用途, 该润滑油组合物的硫酸化灰分含量小于该组合物的 1.0 重量%, 该无灰分的油溶性羟基酚醛缩合物具有下列结构:



式

(I) 其中 n 为 0 ~ 10, Y 为二价桥基, 且优选为烷基、优选具有 1 ~ 4 个碳原子; 并且 R 为具有 4 ~ 30 个碳原子的烷基。

1. 无灰、油溶性羟基酚醛缩合物的用途,作为润滑油组合物中的防锈剂,其硫酸化灰分含量小于该组合物的 1.0 重量%,所述无灰分、油溶性羟基酚醛缩合物由通式 (I) 所示:



式 (I)

其中 n 为 $0 \sim 10$, Y 为二价桥基;并且 R 为具有 $4 \sim 30$ 个碳原子的烃基。

2. 权利要求 1 的用途,其中二价桥基为具有 $1 \sim 4$ 个碳原子的烃基。
3. 权利要求 1 或 2 的用途,其中油溶性羟基酚醛缩合物的重均分子量 (M_w) 为 $600 \sim 4000$,通过 MALDI-TOF [矩阵辅助激光解吸离子化 - 飞行时间] 质谱分析测量。
4. 权利要求 3 的用途,其中油溶性羟基酚醛缩合物的重均分子量 (M_w) 为 $800 \sim 3500$ 。
5. 权利要求 4 的用途,其中油溶性羟基酚醛缩合物的重均分子量 (M_w) 为 $1250 \sim 1680$ 。
6. 权利要求 1 或 2 的用途,其中 n 为 $1 \sim 8$ 。
7. 权利要求 6 的用途,其中 n 为 $3 \sim 5$ 。
8. 权利要求 1 或 2 的用途,其中 R 为具有 $8 \sim 18$ 个碳原子的烃基。
9. 权利要求 8 的用途,其中 R 为具有 $9 \sim 15$ 个碳原子的烃基。
10. 权利要求 1 或 2 的用途,其中润滑油进一步包含一种或多种有机酸的高碱性金属盐。
11. 权利要求 10 的用途,其中一种或多种有机酸的高碱性金属盐包含
 - (a) (i) 苯酚、(ii) 磺酸或 (iii) 水杨酸的碱金属盐或碱土金属盐,或者
 - (b) 含有 (i) 苯酚、(ii) 磺酸或 (iii) 水杨酸的碱金属盐或碱土金属盐的任意两种的组合的复合清洁剂。

润滑油组合物

[0001] 本发明涉及润滑油组合物,特别地、但并非排他地涉及显示改进的防锈作用的润滑油组合物。

[0002] 用于曲轴箱发动机油的润滑油组合物包含主要量的基料油和次要量的改进发动机性能的添加剂。存在多种用于润滑油组合物的类型添加剂,每种添加剂在该油中起到一种或多种不同的功能。

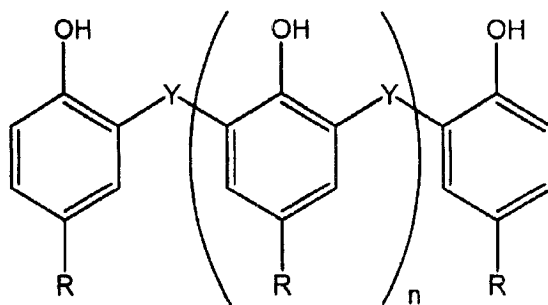
[0003] 由于硫酸化灰分许可值的降低,客车机动车中磷和硫 (SAPS) 排放减少了可以使用的常规添加剂如金属基清洁剂的含量。这样导致了通常用于客车机动车中的添加剂组合中的不平衡,并且导致配方者考虑新的添加剂组合物以满足车辆厂商的需求。

[0004] 欧洲专利申请 No. 0 575 154 公开了一种润滑油,其包括羧酸分散剂、含有烃基取代的羧酸和非离子表面活性剂的防锈剂组合、含有至少一种烃基取代的酚与醛的反应产物和任选的受阻酚的抗氧剂组合、和至少一种具有已与碱性金属物质反应的酸或酚官能团的材料,使得该组合物的总硫酸化灰分含量为 0.25 ~ 1 重量%。

[0005] 本发明的优选实施方式提供了另外的润滑油组合物,其设法在较低 SAPS 的润滑油组合物中提供足够的发动机清洁度和抗腐蚀性,同时保持其它性能特征。

[0006] 本发明提供了一种使用润滑油组合物通过 ASTM D6557 球锈蚀测试 (Ball Rust Test) 的方法,该润滑油组合物的硫酸化灰分含量小于该组合物的 1.0 重量%,上述润滑油组合物包括主要量的润滑粘度油和无灰分的、油溶性烃基酚醛缩合物,该缩合物由通式 (I) 所示:

[0007]

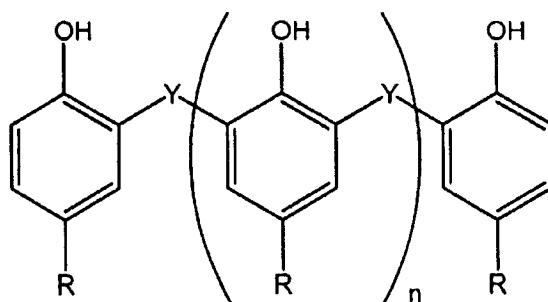


[0008] 式 (I)

[0009] 其中 n 为 0 ~ 10, Y 为二价桥基,且优选为烃基、优选具有 1 ~ 4 个碳原子;并且 R 为具有 4 ~ 30 个碳原子的烃基。

[0010] 本发明另外提供了油溶性烃基酚醛缩合物作为润滑油组合物中的防锈剂的用途,该润滑油组合物的硫酸化灰分含量小于该组合物的 1.0 重量%;该无灰分的油溶性烃基酚醛缩合物具有下列结构:

[0011]



[0012] 式 (I)

[0013] 其中 n 为 $0 \sim 10$, Y 为二价桥基, 且优选为烃基、优选具有 $1 \sim 4$ 个碳原子; 并且 R 为具有 $4 \sim 30$ 个碳原子的烃基。

[0014] 本发明的其它和进一步目的、优点和特征将参照下列说明得到理解。

[0015] 本发明的烃基酚醛缩合物优选为烃基苯酚甲醛缩合物。本文中所使用的术语“烃基”指所关注的基团主要由氢和碳原子组成并通过碳原子连接到分子的其余部分, 但不排除存在不足以降低基团基本烃性质的比例的其它原子或基团。烃基优选仅由氢和碳原子组成。有益的是, 烃基为脂肪基团, 优选为烷基或烯基, 特别是烷基, 它们可以为直链或支化的。 R 优选为烷基或烯基。 R 优选为支化的。

[0016] 本发明的优选实施方式包括符合上面式 (I) 的酚醛缩合物, 其中 n 优选 $1 \sim 8$ 、更优选 $2 \sim 7$ 、且最优选 $3 \sim 6$, 和 / 或 R 优选包含 $8 \sim 18$ 、且最优选 $9 \sim 15$ 个碳原子。

[0017] 该烃基酚醛缩合物的重均分子量 (M_w) 优选为 $600 \sim 4000$ 、优选 $800 \sim 3500$ 、更优选 $1000 \sim 2000$ 、甚至更优选 $1200 \sim 1900$ 、且最优选 $1250 \sim 1680$, 重均分子量是通过 MALDI-TOF [矩阵辅助激光解吸离子化 - 飞行时间 (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight)] 质谱分析测量的。

[0018] 优选通过在酸催化剂 (例如烷基苯磺酸) 存在下将至少一种醛或酮或其反应性等价物和至少一种烃基酚进行缩聚反应制得烃基酚醛缩合物。产物优选通过进行分离除去任何未反应的烃基酚, 优选到小于 5 重量%、更优选到小于 3 重量%、甚至更优选到小于 1 重量%的未反应的烃基酚。最优选地, 产物含有少于 0.5 重量% (例如小于 0.1 重量%) 的未反应的烃基酚。

[0019] 虽然可以使用碱性催化剂, 但优选酸性催化剂。酸性催化剂可以选自多种酸性化合物, 例如磷酸、硫酸、磺酸、草酸和盐酸。酸也可以以固态物质的形式存在, 例如酸处理过的粘土。酸催化剂的用量基于反应混合物总重为 $0.05 \sim 10$ 重量%或更多, 例如 $0.1 \sim 1$ 重量%。

[0020] 特别是, 烃基酚醛缩合物优选为支化的十二烷基苯酚甲醛缩合物, 例如四丙烯基四聚体苯酚甲醛缩合物。

[0021] 本发明的无灰分烃基酚醛缩合物的总碱值 (TBN) 为 0 , 因为其中该化合物中不存在金属离子。

[0022] 用于实施本发明的润滑油组合物可以另外包括一种或多种清洁添加剂。适宜的清洁添加剂包括有机酸的高碱性金属盐。

[0023] 适用于本发明内容的有机酸的高碱性金属盐通常包含具有长疏水性尾的极性头。该极性头包括酸性有机化合物的金属盐。在中性或正盐中, 该盐可以含有基本上为化学计量的量的金属且通常的总碱值或 TBN (可以通过 ASTM D 2896 测量) 为 $0 \sim 80$ 。在高碱性

金属盐中,可以通过使过量的金属化合物(如氧化物或氢氧化物)与酸性气体(如二氧化碳)反应来结合大量的金属碱。所获得的高碱性清洁剂包括作为金属碱(例如碳酸盐)胶束外层的中和的清洁剂。这样的高碱性清洁剂的 TBN 可以为 150 或更大,且通常其 TBN 为 250 ~ 450 或更大。

[0024] 可以用于本发明清洁剂组合物中的有机酸的高碱性金属盐包括油溶性的高碱性磺酸盐,酚盐,硫酸化的酚盐,硫代膦酸盐,水杨酸盐,包括金属、尤其是碱金属或碱土金属(例如钡、钠、钾、锂、钙和镁)的羟基苯甲酸盐、环烷酸盐和其它油溶性羧酸盐。最常用的金属为钙、镁和钠,和其混合物钙和 / 或镁。

[0025] 就本发明来说,特别便利的有机酸的高碱性金属盐为磺酸、酚、硫化酚和水杨酸的高碱性金属盐。

[0026] 该金属盐的金属优选为钠、镁或钙,且更优选钙或镁。就本发明来说,用作清洁剂的更多种有机酸高碱性金属盐的一种可以包含多种不同的金属盐,其衍生自不同的有机酸且包含不同的金属。在一种实施方式中,多种高碱性金属盐包含衍生自相同或不同有机酸且每一种包含相同的金属的金属盐。例如,清洁剂可以包括多种有机酸的高碱性钙盐。另外,清洁剂可以包括多种有机酸的高碱性镁盐。作为另一种替换方式,清洁剂可以包含一种或多种有机酸的高碱性镁盐与一种或多种有机酸的钙盐的混合物。

[0027] 磺酸盐可以由磺酸制得,磺酸通常通过磺化烷基取代的芳烃(如石油精馏中获得的那些)或通过烷基化芳烃来获得。实例包括通过烷基化苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤代衍生物如氯苯、氯甲苯和氯萘而获得的那些。烷基化可以在催化剂的存在下使用具有约 3 到大于 70 个碳原子的烷基化试剂来进行。烷芳基磺酸盐通常含有每个烷基取代的芳族部分约 9 ~ 约 80 个或更多的碳原子、优选为约 16 ~ 约 60 个碳原子。

[0028] 油溶性磺酸盐或烷芳基磺酸可以用金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和醚来中和。考虑所期望的最终产物的 TBN 来选择金属化合物的用量,但是其用量通常为所需化学计量的量的约 100 ~ 220 重量%(优选至少 125 重量%)。

[0029] 酚和硫化酚的金属盐通过与适当金属化合物如氧化物或氢氧化物的反应来制备,并且中性或高碱性产物可以通过本领域众所周知的方法获得。硫化酚可以通过使酚与硫或者含硫化合物如硫化氢、单卤代硫或二卤代硫反应来制得,由此形成通常为其中两个或多个酚通过含硫桥基桥连的化合物的混合物的产物。

[0030] 羧酸盐清洁剂如水杨酸盐可以通过使芳族羧酸与适当的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应来制备,且中性或高碱性产物可以通过本领域众所周知的方法获得。芳族羧酸的芳族部分可以含有杂原子,如氮和氧。优选地,该部分仅含碳原子;更优选地,该部分含有 6 个或更多的碳原子;例如苯为优选部分。芳族羧酸可以含有一个或多个芳族部分,如一个或多个苯环,其稠合或通过亚烷基桥连接。羧酸部分可以直接或者间接地连接于芳族部分。优选地,羧基团直接连接于芳族部分上的碳原子,如苯环上的碳原子。更优选地,该芳族部分也含有第二种官能团,如羟基或磺酸酯基,其可以直接或者间接地连接于芳族部分上碳原子。

[0031] 芳族羧酸的优选实例为水杨酸和其硫化衍生物,包括羟基苯甲酸盐,如 US 5, 808, 145 或 EP 933 417 中所述的那些,如羟基取代的水杨酸和其衍生物。用于硫化例如

烃基取代的水杨酸的方法是本领域技术人员所公知的。水杨酸通常通过羧基化（例如通过 Kolbe-Schmitt 工艺）酚盐来制得，此时其将通常在稀释剂中、以与未羧基化酚的掺混物形式获得。

[0032] 油溶性水杨酸中优选的取代基为烷基取代基。在烷基取代的水杨酸中，烷基有利地含有 5 ~ 100、优选 9 ~ 30、尤其是 14 ~ 20 个碳原子。当存在一个以上烷基时，全部烷基中碳原子的平均数优选为至少 9 个，以确保足够的油溶性。

[0033] 通常用于润滑油组合物配方中的有机酸的高碱性金属盐也包括与混合表面活性剂体系形成的“杂化”清洁剂，例如酚盐 / 水杨酸盐、磺酸盐 / 酚盐、磺酸盐 / 水杨酸盐、和磺酸盐 / 酚盐 / 水杨酸盐，例如如待审美国专利 US 6,429,178、6,429,179、6,153,565 和 6,281,179 中所述的那些。

[0034] 适用于本发明的有机酸的高碱性金属盐适宜地总碱值 (TBN) 为至少 250、且优选至少 300。提供该清洁剂组合物的组份 (A) 的一种或多种有机酸高碱性金属盐可以包含具有不同 TBN 值的添加剂的组合。此时，有机酸的高碱性金属盐的平均 TBN 适宜地为至少 250 且优选为至少 300。

[0035] 有机酸的高碱性金属盐可以通过它们的金属比例来定义，该比例为金属总当量与和该金属反应的酸性有机化合物的总量的比。适用于本发明的有机酸的高碱性金属盐适宜地金属比例大于 1、优选为至少 5、更优选为至少 10 且可能高达 25。

[0036] 一种或多种有机酸的高碱性金属盐的用量适宜地使得该润滑油组合物的硫酸化灰分含量基于该润滑油组合物小于 1.0 重量%、优选小于 0.5 重量%且更优选小于 0.3 重量%。

[0037] 适用于制备本发明润滑油组合物的润滑粘度油可以选自于天然的（植物、动物或矿物）和合成润滑油与其混合物。其粘度范围可以从轻馏分矿物油到重润滑油，如内燃机润滑油、矿物润滑油、机动车油、和载重柴油。通常，这些油在 100℃ 下的粘度为 2 厘沱 ~ 30 厘沱、特别是 5 厘沱 ~ 20 厘沱。

[0038] 天然油包括动物油和植物油（例如蓖麻油、猪油）；液体石油，和经过氢化精炼的、溶剂处理的或酸处理的石蜡、环烷烃和石蜡 - 环烷烃混合型的矿物油。由煤或页岩衍生的润滑粘度油也用作可用的基油。

[0039] 合成润滑油包括烃油和卤代烃油，例如聚合和共聚的烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯 - 丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚 (1- 己烯)、聚 (1- 辛烯)、聚 (1- 癸烯)）；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）；聚苯（例如联苯、联三苯、烷基化多酚）；和烷基化二苯醚与烷基化二苯硫醚及它们的衍生物、类似物和同系物。

[0040] 环氧烷聚合物和互聚物以及它们的其中端羟基已通过酯化、醚化等改性的衍生物构成另一类公知的合成润滑油。它们的实例有通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合而制得的聚氧化烯聚合物，和聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚（例如，分子量为 1000 的聚异丙二醇甲基醚，或分子量为 1000-15000 的聚乙二醇二苯基醚）；和它们的单或多羧酸酯，例如乙酸酯、混合 C₃-C₈ 脂肪酸酯和四乙二醇的 C₁₃ 含氧酸二酯。

[0041] 另一类合适的润滑油包括二元羧酸（例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚体、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸）与多种醇（例如丁醇、己醇、十二醇、2- 乙基己醇、乙二醇、二乙二醇单

醚、丙二醇)的酯。这种酯的实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己)酯、富马酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、癸二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(二十烷基)酯、亚油酸二聚体的二-2-乙基己酯,和通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四乙二醇和2摩尔2-乙基己酸反应生成的复合酯。

[0042] 适合作为合成油的酯还包括由C₅-C₁₂单羧酸与多元醇和多元醇酯(例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇)制备的那些。

[0043] 基于硅的油,如聚烷基、聚芳基、聚烷氧基或聚芳氧基硅油和硅酸酯油,构成另一类可用的合成润滑剂;这种油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四(2-乙基己)酯、硅酸四(4-甲基-2-乙基己)酯、硅酸四(对叔丁基苯)酯、六(4-甲基-2-乙基己基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其它合成润滑油包括含磷的酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基磷酸的二乙酯)和聚四氢呋喃。

[0044] 润滑粘度油可以包括I类、II类、III类、IV类或V类油,或上述油的混合物。润滑粘度油还可以包括I类油与II类、III类、IV类或V类油中一种或多种的混合物。

[0045] 本文中所使用的油的定义与美国石油学院(API)出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”,工业服务部,第14版,1996,附录1,1998年12月中的意义相同。所述出版物对油进行了如下分类:

[0046] a) 用下表1所规定的试验方法测定,含有小于90%的饱和物和/或大于0.03%的硫,其粘度指数大于或等于80且小于120的I类油。

[0047] b) 用下表1所规定的试验方法测定,含有大于或等于90%的饱和物和小于或等于0.03%的硫,其粘度指数大于或等于80且小于120的II类油。虽然不是被API认可的单独分类,但粘度指数大于约110的II类油经常称为“II类+”油。

[0048] c) 用下表1所规定的试验方法测定,含有大于或等于90%的饱和物和小于或等于0.03%的硫,其粘度指数大于或等于120的III类油。

[0049] d) IV类油为聚 α -烯烃(PAO)。

[0050] e) V类油为所有不包括在I、II、III或IV类之内的其它基料。

[0051] 表1

[0052]

性能	测试方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 4294

[0053] 润滑粘度油优选具有至少65%、更优选至少75%的饱和物,例如至少85%。更优选地,所述润滑粘度油具有大于90%的饱和物。优选地,润滑粘度油具有小于1质量%、优选小于0.6质量%、更优选小于0.3质量%的硫,例如0~0.3质量%。

[0054] 按照Noack试验(ASTM D 5880)测量,该润滑粘度油的挥发性小于或等于约40质量%,如小于或等于约35质量%;优选小于或等于约32质量%,如小于或等于约28质量%;更优选小于或等于约16质量%。优选地,该润滑粘度油的粘度指数(VI)为至少85、优选至少100、最优选约105-140。

[0055] 依据本发明的润滑油组合物的TBN在一定程度上取决于该组合物的应用。对于润滑内燃机的曲轴箱来说,该组合物的TBN适宜地小于20、优选小于15、且更优选小于10。

[0056] 适用于本发明的润滑油组合物的硫酸化灰分含量在一定程度上也取决于该组合物的应用和当前的市场需求。适用于本发明的润滑油组合物的总硫酸化灰分含量可以具有小于 0.8 质量%、更优选小于 0.5 质量%且潜在地小于 0.1 质量%的硫酸化灰分含量。

[0057] 依据本发明的润滑油组合物适宜地具有基于该润滑油组合物小于 1.0 质量%、优选小于 0.5 质量%且更优选小于 0.3 质量%的硫含量。

[0058] 依据本发明的润滑油组合物,适宜地具有小于 0.5 质量%、优选小于 0.3 质量%且更优选小于 0.1 重量%或更小的磷含量。

[0059] 适用于本发明的润滑油组合物可以另外包括一种或多种其它性能改进添加剂,这些添加剂选自于:无灰分散剂、抗磨剂、氧化抑制剂或抗氧剂、无灰份并且含金属的摩擦改性剂和节油剂(fuel economy agent)、消泡剂和腐蚀抑制剂、和多烯基酰化剂。通常,在配制润滑剂时,将添加剂以一种或多种、优选单一浓缩的添加剂包(经常称为 DI(分散剂-抑制剂)包)提供给配方设计者,而以第二包提供 VI 改进剂和/或 VI 改进剂和 LOFI。

[0060] 无灰分散剂将在磨耗或燃烧期间因油的氧化而产生的油不溶物保持为悬浮状态。它们对于防止油泥的沉积和漆膜的形成是特别有利的,尤其在汽油发动机中。

[0061] 二烷基二硫代磷酸酯金属盐经常用作抗磨剂和抗氧剂。该金属可以是碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐最常用于润滑油且可以依照公知技术通过下述步骤制得:首先通常使一种或多种醇或酚与 P_2S_5 反应生成二烷基二硫代磷酸(DDPA),然后用锌化合物中和形成的 DDPA。例如,二硫代磷酸可通过使伯醇和仲醇混合物反应而制得。另外,可以制备复合二硫代磷酸,其中一个上的烷基在性质上完全为仲烷基,而在其它上的烷基在性质上完全为伯烷基。为了制备锌盐,可以使用任何碱性或中性的锌化合物,但最常用的为氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于中和反应中使用了过量的碱性锌化合物,因此商品添加剂常常含有过量的锌。

[0062] 氧化抑制剂或抗氧剂降低了矿物油在使用过程中变质的趋势。氧化变质可以通过润滑剂中的油泥、金属表面上的类漆膜沉积以及粘度的增大表现出来。此类氧化抑制剂包括受阻酚、优选具有 $C_5 \sim C_{12}$ 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐、壬基酚硫化钙、油溶性酚盐和硫化的酚盐、磷硫化或硫化的烃、亚磷酸酯、硫代氨基甲酸金属盐、如美国专利 4,867,890 中所述的油溶性铜化合物、以及含钼的化合物和芳族胺。

[0063] 公知的含金属的摩擦改性剂包括油溶性有机钼化合物。这种有机钼摩擦改性剂也为润滑油组合物提供了抗氧化和抗磨损的性质。作为这种油溶性有机钼化合物的实例,可以列举的是:二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代亚磷酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等,以及它们的混合物。特别优选的是二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼。

[0064] 无金属的摩擦改性剂通常公知为有机摩擦改性剂,且包括含有至少一个选自羟基和胺基的极性基团的油溶性化合物,该化合物能够降低流体力学条件和混合流体力学/边界层条件下的摩擦。这种材料的实例包括高级脂肪酸的甘油酯,例如单油酸甘油酯;长链多羧酸与二醇的酯,例如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯;嘧啶化合物;和烷氧基化烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺,例如乙氧基化牛脂胺和乙氧基化牛脂醚胺。特别优选的表面活性试剂包括油酸甘油酯、尤其是单油酸甘油酯,和乙氧基化胺、尤其是乙氧基化牛脂胺。

[0065] 通过聚硅氧烷类型的消泡剂,例如硅油或聚二甲基硅氧烷,可以对泡沫加以控制。

[0066] 适宜地,依据本发明的润滑油组合物不含除式(I)的无灰分的、油溶性烃基酚醛缩合物之外的防锈剂。特别地,该润滑油组合物优选地不含非离子型表面活性防锈剂或者烃基取代的羧酸或其衍生物防锈剂,如 EP 0 575154 第 4 页第 16-48 行中所述的那些。

[0067] 上述某些添加剂可以提供多重效果;例如,单一添加剂可以用作分散剂-氧化抑制剂。这一措施是公知的,无需在此作进一步的详细阐述。

[0068] 当用于全配方曲轴箱润滑剂时,这种附加添加剂的代表性有效量列于下面表 2 中:

[0069] 表 2

[0070]

添加剂	重量% (宽泛的)	重量% (优选的)
无灰分的分散剂	0.1-20	1-8
缓蚀剂	0-5	0-1.5
二烷基二硫代磷酸金属盐	0.1-6	0.1-4
抗氧剂	0-5	0.01-2
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
消泡剂	0-5	0.001-0.15
补充型抗磨剂	0-1.0	0-0.5
摩擦改性剂	0-5	0-1.5
基料	余量	余量

[0071] 参照阐述本发明的下列实施例,本发明将得到进一步的理解。

[0072] 实施例

[0073] 实施例 1

[0074] 混合具有下面表 3 中所述组成的油,并使用其进行 ASTM D 6557 球锈蚀测试(该测试测量铁腐蚀)。在进行球锈蚀测试时,将各自含有试验油和样本的多个试管置于连接了机械振荡器的支架中。控制振荡器速率和温度。在 18 小时内向每个试管中连续地喂入空气和酸性溶液,由此形成腐蚀环境。随后取出样本,冲洗并通过为了量化每种油的耐锈能力而设计的光学成像体系来进行分析。ASTM D 6557 球锈蚀测试为测量平均灰度值的指标试验,其中数值越高表示铁锈形成越少。

[0075] 表 3 中给出的数量为全配方油组合物的总质量的质量%。

[0076] 表 3

[0077]

组份	油 1	油 2	油 3	油 4
清洁剂 1	-	-	1.00	-
清洁剂 2	-	-	0.61	1.10
清洁剂 3	1.51	-	-	-
清洁剂 4	0.95	1.33	-	-
烃基酚醛缩合物	-	0.54	-	0.50
添加剂包 1	10.20	10.20	10.20	10.20
基油+粘度改性剂	87.34	87.93	88.19	88.2
硫酸化灰分%	0.56	0.56	0.56	0.56
皂质量	0.77	0.76	0.58	0.62
Ca%	0.035	0.000	0.054	0.000
Mg%	0.072	0.100	0.056	0.100
P%	0.05	0.05	0.05	0.05
S%	0.18	0.18	0.21	0.18

[0078] 清洁剂 1 是 TBN 为 145 的酚钙清洁剂。清洁剂 2 是 TBN 为 400 的磺酸镁清洁剂。清洁剂 3 是 TBN 为 64 的水杨酸钙清洁剂, 清洁剂 4 是 TBN 为 342 的水杨酸镁清洁剂。

[0079] 烃基酚醛缩合物符合上述式 (I), 且其数均分子量为 1500。

[0080] 油 1、2、3 和 4 的每一个均含有相同量的额外添加剂, 其在上面称为添加剂包 1。添加剂包 1 含有分散剂、二烷基二硫代磷酸锌、摩擦改性剂、抗氧剂和消泡剂。用于油 1、2、3 和 4 的每一个的基料和粘度改性剂是相同的, 但是由于清洁剂量的变化而使得添加剂包中稀释油的量存在细微差别。使每种油中清洁剂和烃基酚醛缩合物的量均衡, 以至于由 1 与 2 和 3 与 4 的每一个具有相等的硫酸化灰分、皂、磷和硫含量。

[0081] 从表 3 中可以看出, 油 1 和 3 为对比实施例, 油 2 和 4 是依据本发明的。

[0082] 球锈蚀测试的结果在下面表 4 中给出。

[0083] 表 4

[0084]

油	油 1	油 2	油 3	油 4
结果	80	106	67	110

[0085] 表 4 清楚地表明, 使用无灰分的烃基酚醛缩合物, 恒定的硫酸化灰分实现了 ASTM D 6557 球锈蚀测试中的改进性能。

[0086] 实施例 2

[0087] 混合下面表 5 中所述的油, 并且如上所述对其进行 ASTM D 6557 球锈蚀测试。表 5 中给出的数量为全配方油组合物的总质量的质量%。

[0088] 表 5

[0089]

组份	油 5	油 6	油 7	油 8
清洁剂 5	—	—	0.77	0.98
清洁剂 6	0.92	0.70	—	—
烃基酚醛缩合物的钙盐	—	0.95	0.90	—
烃基酚醛缩合物	0.80	—	—	0.75
添加剂包 2	14.13	14.13	14.13	14.13
添加剂包稀释剂	1.05	1.12	1.10	1.04
基油 + 粘度改性剂	83.1	83.1	83.1	83.1
硫酸化灰分%	0.54	0.54	0.54	0.54
皂质量	0.66	0.66	0.66	0.66
Ca%	0.115	0.114	0.114	0.114
P%	0.05	0.05	0.05	0.05
S%	0.125	0.124	0.133	0.137

[0090] 清洁剂 5 是 TBN 为 300 的磺酸钙清洁剂。清洁剂 6 是 TBN 为 344 的水杨酸钙清洁剂。

[0091] 油 5 和 8 的烃基酚醛缩合物符合上述式 (I), 且数均分子量为 1500。油 6 和 7 的烃基酚醛缩合物的钙盐为油 5 和 8 中所用烃基酚醛缩合物的钙盐。

[0092] 油 5、6、7 和 8 的每一个均含有相同量的额外添加剂, 在上面称为添加剂包 2。添加剂包 2 含有分散剂、二烷基二硫代磷酸锌、摩擦改性剂、抗氧剂和消泡剂。用于油 5、6、7 和 8 的每一个的稀释油基料和粘度改性剂是相同的, 但是由于清洁剂量的变化而使得添加剂包中稀释油的量存在细微差别。使每种油中清洁剂和烃基酚醛缩合物的量均衡, 以至于由 5 与 6 和 7 与 8 的每一个具有相等的硫酸化灰分、皂、钙、磷和硫含量。

[0093] 从表 5 中可以看出,油 6 和 7 为对比实施例,油 5 和 8 是依据本发明的。

[0094] 球锈蚀测试的结果在下面表 6 中给出。

[0095] 表 6

[0096]

测试	油 5	油 6	油 7	油 8
	88	68	61	69
烃基酚醛缩合物相对于钙盐的改进%	29			12

[0097] 表 6 清楚地表明,相对于烃基酚醛缩合物的钙盐来说,使用无灰分的烃基酚醛缩合物,恒定的硫酸化灰分和皂含量实现了 ASTM D 6557 球锈蚀测试中的改进性能。

[0098] 此处和所附权利要求中的含有、组成为或基本上组成为多种特定组分的组合物的表述,应解释为还包括通过将所述多种特定组份混合而制成的组合物。