

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10M 125/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03145369.4

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1298822C

[22] 申请日 2003.7.8 [21] 申请号 03145369.4

[30] 优先权

[32] 2002.7.8 [33] EP [31] 02078011.0

[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 J·V·约翰 R·P·瓦格纳

A·古蒂尔里兹 G·C·吉芬

[56] 参考文献

US 5888945A 1999.3.30

WO 9931113A1 1999.6.24

CN 1319648A 2001.10.31

审查员 王素燕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

含钼-硫的添加剂

[57] 摘要

一种制备含有一种或多种油溶性的或油可分散的含钼-硫化合物的添加剂的方法,所述的方法包括以下步骤:(I)反应物含钼化合物(A)和配体源(B)在极性介质中反应,所述的配体(B)可使每种含钼-硫化合物油可溶或油可分散;以及(II)使可与不稳定硫反应的化合物(C)(a)在(A)和(B)的反应开始以后与步骤(I)的反应混合物反应,或(b)与步骤(I)的产物反应。所述的添加剂具有改进的颜色特性,而含有所述添加剂的润滑油组合物对金属的腐蚀更加友好。

1. 一种制备含有一种或多种油溶性的或油可分散的含钼-硫化合物的添加剂的方法, 所述的方法包括以下步骤:

(I) 反应物含钼化合物(A)和配体源(B)在极性介质中反应, 所述的配体(B)使所述含钼-硫化合物油可溶或油可分散; 以及

(II) 使与不稳定硫反应的化合物(C) (a) 在(A)和(B)的反应开始以后与步骤(I)的反应混合物反应, 或(b)与步骤(I)的产物反应; 其中所述化合物(C)为硫化铵衍生物。

2. 根据权利要求1的方法, 其中所述含钼-硫化合物为三核含钼-硫化合物。

3. 根据权利要求1的方法, 其中所述反应物含钼化合物(A)含有一种阴离子, 并有含至少一个硫原子的三核含钼芯。

4. 根据权利要求2的方法, 其中所述反应物含钼化合物(A)含有一种阴离子, 并有含至少一个硫原子的三核含钼芯。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述配体(B)就地生成, 并能变得带负电荷。

6. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述硫化铵衍生物为烷基硫化铵、或硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, 其中x为至少1。

7. 根据权利要求6的方法, 其中所述硫化铵衍生物为硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, 且其中x小于2。

8. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述碱为氢氧化钠。

9. 一种用权利要求1-8中任一项的方法制得的添加剂。

10. 根据权利要求9的添加剂, 其中所述的添加剂具有:

(i) 用 ASTM D1500 对含有白油和添加剂的样品测量时, 颜色读数为至多 5.5, 按样品的质量计, 该添加剂的数量为 110ppm 质量元素钼;

(ii) 按添加剂的质量计, 氯含量小于 900ppm 质量, 按 ASTM

D6443 测量;以及

(iii)按质量计,硫/钼比为 1.45-2.25,硫和钼的数量按 ASTM D5185 测量。

11. 一种添加剂组合物,它含有稀释剂流体、权利要求 9 或 10 的添加剂和一种或多种共添加剂的添加剂。

12. 一种润滑油组合物,它含有主要量的具有润滑粘度的油和加入到该油中或与该油混合的少量权利要求 11 的添加剂组合物、或权利要求 9 或 10 的添加剂。

13. 权利要求 11 的添加剂组合物、或权利要求 9 或 10 的添加剂在润滑油组合物中的应用,以便改进发动机的燃料经济性和燃料经济性保留性和润滑油组合物的抗氧化性中的一种或多种性能。

14. 一种制备润滑油组合物的方法,所述的方法包括混合主要量的具有润滑粘度的油和少量权利要求 11 的添加剂组合物、或权利要求 9 或 10 的添加剂。

15. 一种润滑内燃发动机的方法,所述的方法包括将权利要求 11 的或用权利要求 14 的方法制备的润滑油组合物供给发动机。

16. 一种改进内燃发动机的燃料经济性和燃料经济性保留中一种或多种性能的方法,所述的方法包括用权利要求 12 的或用权利要求 14 的方法制备的润滑油组合物处理内燃发动机的运动表面。

17. 一种减少含钼-硫添加剂中不稳定硫数量的方法,所述的方法包括使含一种或多种油溶性的或油可分散的含钼-硫化合物的添加剂与能与不稳定硫反应的化合物(C)反应的步骤。

含钼-硫的添加剂

技术领域

本发明涉及一种含有一种或多种含钼-硫化合物的添加剂、添加剂组合物和含有所述添加剂的油品组合物、优选润滑油组合物。本发明还涉及一种制备含有一种或多种含钼-硫化合物的添加剂的方法。本发明的添加剂、添加剂组合物和油品组合物有改进的性能，例如改进的颜色。此外，本发明的油品组合物有合格的铜腐蚀性和令人满意的氧化控制特性和减摩特性。

背景技术

试图寻找能提供各种性能例如燃料经济性和氧化控制的润滑油添加剂。但是，所述的润滑油添加剂还必需满足其他一些要求，例如必需对发动机中使用的金属有合格的腐蚀性、对发动机中使用的密封件有合格的降解，以及由于环保和废料处理原因，还必需有最少(优选没有)数量的氯。此外，润滑油添加剂的外观(例如颜色)也是重要的特性，因为深色的润滑油添加剂使润滑油组合物变深：润滑油组合物的制造商和润滑油组合物的用户都不希望深色的润滑油组合物。

已知某些油溶性的含钼-硫化合物作为润滑油添加剂，例如 Mo(V) 的氧化态表征的两核含钼化合物以及用 Mo(IV) 的氧化态表征的三核含钼化合物。

三核含钼-硫化合物添加剂在 W098/26030、W099/31113、W099/66013、EP-A-1138686 和 EP-A-1138752 中公开。但是，这些添加剂或含有大量氯或主要由于包括元素硫在内的含硫物质的存在，它们有时称为不稳定的、游离的和活性的硫，所以具有高硫/钼比。已发现含有这些含硫物质的添加剂对金属有腐蚀性，例如广泛用作轴承和轴承衬的铜和铜合金。还发现它们还使用作密封件的弹性材料降解。

为了能从含钼-硫添加剂特别是三核含钼-硫添加剂的性能中得到好处,希望能使用更高含量的含钼-硫添加剂,但是与铜腐蚀性和/或密封件降解以及氯含量有关的问题打消了这一想法。一个解决办法是使用共添加剂,例如三唑和噻二唑的衍生物,它们可避免这样的腐蚀或降解,但是这样的共添加剂的使用是昂贵的并在润滑油组合物产生其他复杂性。

另一供选择的解决办法是使用不含不稳定硫的含钼-硫添加剂。制备这样的添加剂的方法涉及将添加剂加热到高温。但是,这一方法得到更深色的含钼-硫添加剂。

现已发现,某种方法可得到这样一种改进的含钼-硫添加剂,所述的添加剂有满意的颜色外观、低的氯含量和合格的硫/钼比,以致含所述添加剂的润滑油组合物对铜的腐蚀和对密封件的降解更加友好得多。

发明内容

因此,在第一方面,本发明提供一种制备添加剂的方法,按质量计,所述添加剂的硫/钼比优选为 1.45-2.25,它含有一种或多种油溶性的或油可分散的含钼-硫化合物,所述的方法包括以下步骤:

(I) 反应物含钼化合物(A)和配体源(B)在极性介质中反应,所述的配体(B)可使这种或每种含钼-硫化合物油溶或油可分散;以及

(II) 使可与不稳定硫反应的化合物(C)(a)在(A)和(B)的反应开始以后,与步骤(I)的反应混合物反应,或(b)与步骤(I)的产物反应。

在第二方面,本发明提供一种可用第一方面的方法可制得的、优选制得的添加剂。

在第三方面,本发明提供一种含有一种或多种油溶性的或可油分散的含钼-硫化合物的添加剂,其中该添加剂有:

(i) 用 ASTM D1500 对含有白油和添加剂的样品测量时,颜色读数为至多 5.5,按样品的质量计,添加剂的数量为 110ppm 元素钼;

(ii) 按添加剂的质量计,氯含量小于 900ppm,按照 ASTM D6443;以及

(iii) 按质量计, 硫/钼比为 1.45-2.25, 硫和钼的数量按 ASTM D5185 测量。

在第四方面, 本发明提供一种含有稀释剂流体、第二或第三方面的添加剂和一种或多种共添加剂的添加剂组合物。

在第五方面, 本发明提供一种油品组合物、优选润滑油组合物, 所述的组合物含有主要量具有润滑粘度的油以及少量加到其中或与之混合的第四方面添加剂组合物或第二或第三方面的添加剂。

在第六方面, 本发明提供一种第四方面添加剂组合物或第二或第三方面添加剂在润滑油组合物中的应用, 以便改进发动机的燃料经济性或燃料经济性保持性以及润滑油组合物的抗氧化性的一个或多个性能。

在第七方面, 本发明提供这样一种制备润滑油组合物的方法, 包括混合主要量的具有润滑粘度的油和少量第四方面的添加剂组合物或第二或第三方面的添加剂。

第八方面, 本发明提供一种润滑内燃发动机的方法, 所述的方法包括将第五方面的润滑油组合物或根据第七方面的方法制备的润滑油组合物供给所述的发动机。

第九方面, 本发明提供一种改进内燃发动机的燃料经济性和燃料经济性保留性中一种或多种性能的方法, 所述的方法包括用第五方面的润滑油组合物或按第七方面的方法制备的润滑油组合物处理其运动表面。

在第十方面, 本发明提供一种减少含钼-硫添加剂中不稳定硫数量的方法, 所述的方法包括含一种或多种含钼-硫化合物的添加剂与能与不稳定硫反应的化合物(C)反应。

现在更详细地描述本发明的特点。

方法

已发现, 某种可与不稳定硫反应的化合物(C)与含钼-硫化合物的反应在制备所述的对铜的腐蚀和/或密封件的降解更友好的添加剂中

是有效的。优选的是，化合物(C)能与元素硫反应，即与任何其他物质未反应的或未结合的硫。优选的是，将反应产物从含钼-硫添加剂中除去。此外，生成的经改进的添加剂还具有合格的外观(例如颜色不太深)，并在润滑油组合物中提供令人满意的性能。

反应可按照第十方面在含钼-硫添加剂上进行，或优选在制备第一方面的含钼-硫添加剂的方法过程中进行。在所述方法过程中进行反应的优点在于，与第十方面的反应相比，制备改进的添加剂的操作时间缩短。

在所述方法过程中进行反应的情况下，在(A)和(B)之间的反应开始后，将化合物(C)加到含反应物含钼化合物(A)和配体源(B)的反应混合物中。优选的是，在(A)和(B)的反应基本上完全(优选完全)后，将化合物(C)加入并与(A)和(B)的混合物反应。

所以，在第一方面的方法中，初始步骤为(I)在极性介质中反应物含钼化合物(A)和配体源(B)反应，生成含钼-硫化合物。

极性介质的例子包括四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、水及其任何混合物。步骤(I)的一种优选极性介质为甲醇。

反应物含钼化合物(A)的例子为三氧化钼或钼酸的碱金属盐或铵盐与一种或多种硫化物例如碱金属硫化物(例如硫化钠)、硫化铵和碱金属硫氢化物(例如硫化钠)的反应产物。这样的反应产物还可作为第一方面的方法的一部分就地制备。

在含钼-硫添加剂为三核含钼-硫添加剂的情况下，反应物含钼化合物(A)为这样一种含阴离子的化合物，该阴离子包括含有至少一个硫原子的三核钼芯，以及可含有一个或多个选自氧和硒的其他原子。优选的是，反应物含钼化合物(A)含有完全硫化的芯，例如反应物含钼化合物(A)含有 $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 阴离子，它可作为铵盐存在；这样的阴离子可通过US-A-3876755和US-A-4243554中公开的方法制备。

配体(B)的例子包括二硫代磷酸盐(酯)、二硫代氨基甲酸盐(酯)、黄原酸盐(酯)、羧酸盐(酯)、硫代黄原酸盐(酯)、磷酸盐(酯)及其烃基优选烷基的衍生物。

配体源(B)包括配体(B)的盐,例如二硫代磷酸钾和二硫代氨基甲酸钾;以及有机二硫化物,例如二硫化秋兰姆或其烷基优选烷基的衍生物,其中配体(B)为二硫代氨基甲酸盐。优选的是,在制备添加剂的方法过程中就地生成配体(B),它使制备添加剂的工艺步骤数目减少。

反应物含钼化合物(A)和配体(B)的摩尔比优选为 1:1 至 1:4。

制备含钼-硫二硫化氨基甲酸盐添加剂的特别优选的方法为这样一种方法,其中二硫代氨基甲酸盐配体就地制备,然后将就地制备的二硫代氨基甲酸盐配体(B)与反应物含钼化合物(A)反应。

二硫代氨基甲酸盐例如可通过二硫化碳和烷基取代的胺例如仲烷基胺在一定条件下反应生成二硫代氨基甲酸盐配体(B)来就地制备,然后再与反应物含钼化合物(A)例如 $[\text{NH}_4]_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]$ 反应。此外,还可将碱例如碱金属氢氧化物例如 NaOH 供给反应物含钼化合物(A)和配体(B)的反应。反应物含钼化合物(A)对二硫化碳对胺的摩尔比优选为 1:4:4 至 1:10:10,例如包括 1:10:4 和 1:4:10。

步骤(I)的反应开始或完成以后,与化合物(C)反应的步骤(II)发生,生成本发明的含钼-硫添加剂。

在一实施方案中,在(A)和(B)的反应开始以后,可将化合物(C)加入并与(A)和(B)的混合物反应。优选的是,可在步骤(I)的反应完成 20%、更优选 40%、例如 60%、特别是 80%、有利的是 90%以后将化合物(C)与(A)和(B)的混合物反应。

在另一实施方案中,将化合物(C)与步骤(I)的产物反应。

在步骤(II)中,化合物(C)的反应条件(例如介质、温度和时间选择)通常是相同的而不论化合物(C)在步骤(I)中是否反应或与步骤(I)的产物反应的反应条件相同。

步骤(II)中的反应优选在极性介质中进行,例如四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、水及其任何混合物。

优选的是,步骤(II)中的反应优选在升温下进行,优选反应温度为至多 160℃、更优选至多 140℃、特别是至多 130℃、有利的是至

多 120℃, 例如 40-100℃。

根据第一方面, 步骤(II)的反应进行这样一段时间, 通常约至少 1 小时, 以便确保化合物(C)完全与不稳定硫反应。

化合物(C)与不稳定硫的反应产物可留在含钼-硫添加剂中或被除去, 例如从添加剂中分离。优选的是, 除去该产物。

优选的是, 在不影响含钼-硫化合物的完整性和性能的条件下, 将不稳定硫的反应产物从反应混合物中除去。除去的方法包括反应混合物的相分离和蒸馏; 优选相分离。

适合用于本发明的化合物(C)为这样的化合物, 它可与不稳定硫例如元素硫或多硫化物链中的硫反应, 但不与键联到钼原子上的任何硫反应。这样的化合物(C)的例子是:

(a) 含有不饱和度的化合物, 例如不饱和羧酸(例如油酸)、不饱和胺(例如油基胺)、烯烃(优选 α 烯烃, 例如 1-癸烯)和炔属化合物;

(b) 硫化胺衍生物, 例如烷基硫化铵和硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, 其中 x 为至少 1, 例如小于 2;

(c) 碱类, 例如氢氧化钠; 以及

(d) 醛类, 例如辛醛;

用于步骤(II)的化合物(C)的数量为足以与所有不稳定硫反应的数量; 优选使用超过所需数量的数量, 以便使所有的不稳定硫反应。熟悉本专业的技术人员能确定所需的最佳数量。

优选使用硫化铵特别是硫化铵水溶液作为化合物(C), 与不稳定硫反应。硫化铵可含有大于 1 优选小于 2 摩尔硫/2 摩尔氮。

在一特别优选的实施方案中, 化合物(C)为一硫化铵, 即对于每 2 摩尔氮有 1 摩尔硫, 并以水溶液用于步骤(II)的反应。熟练的技术人员可理解, 工业级一硫化铵可能含有平均每 2 摩尔氮有大于 1 摩尔硫的硫化铵; 这样的等级在本发明中是有效的, 条件是它们能与不稳定硫反应。

在硫化铵水溶液用作化合物(C)的情况下, 优选使用甲醇和水作为极性介质, 而希望的含钼-硫添加剂优选经相分离。已发现, 如果

甲醇与水的质量比优选为 1:10 至 10:1、更优选 5:1 至 1:1, 得到反应产物与硫化铵的更好萃取和更好的相分离。

步骤(II)中, 当硫化铵水溶液用于水和甲醇的极性介质中时, 反应混合物的温度优选为约 40 至 60℃, 例如 45-55℃。

已发现, 当硫化铵水溶液用于第一方面制备添加剂的方法时, 特别是在步骤(I)中, 添加剂的产率提高, 而在所述方法中有较少的沉积物和废物。

已发现, 化合物(C)优选硫化铵水溶液的反应对三核含钼-硫添加剂特别有效; 三核含钼-硫添加剂的例子在 W098/26030、W099/31113、W099/66013、EP-A-1138752 和 EP-A-1138686 中公开。优选反应在制备三核含钼-硫添加剂、优选三核含钼-硫二硫代氨基甲酸盐的方法中进行。制备三核含钼-硫二硫代氨基甲酸盐添加剂的特别优选的方法包括二硫代氨基甲酸盐配体在所述方法中就地制备(例如参见 EP-A-1138686), 最后生成的反应混合物与化合物(C)例如硫化铵水溶液反应。

在本发明适宜方面的一优选实施方案中, 添加剂含有一种有助于添加剂处理的稀释剂流体。在添加剂中存在稀释剂流体的情况下, 可在方法进行过程中的任何时间将稀释剂流体送入反应混合物; 优选在步骤(II)后送入稀释剂流体。

在本方法中, 硫化铵的使用确保不生成金属残留物, 而与硫化铵反应得到的产物可很容易从希望的含钼-硫添加剂中分离。此外, 已发现对于与不稳定硫的反应, 硫化铵是有效的化合物, 并使反应物含钼化合物(A)和配体源(B)的反应完全。因此, 在制备含一种或多种含钼-硫化合物、优选三核含钼-硫化合物的方法中, 硫化铵作为化合物(C)的使用得到高的产率, 并使沉积物和废物减少。

上述用于第一方面的步骤(II)的条件和优选的实施方案也适用于第十方面的方法; 不同的是, 在第十方面的方法中, 化合物(C)与含钼-硫添加剂反应。

添加剂

本发明适宜方面的添加剂或含钼-硫添加剂优选基本上由、特别是由一种或多种油溶性的或油可分散的含钼-硫化合物组成。

在本发明适宜方面的一实施方案中，按 ASTM D1500 对含白油和添加剂的样品测量，添加剂的颜色读数小于 5.0、优选小于 4.5、更优选小于 4.0、特别是小于 3.5、有利的是小于 3.0；按样品的质量计，添加剂数量为 110ppm 元素钼。添加剂的颜色读数为 1.5 或更大、更优选 2.0 或更大。元素钼的数量用 ASTM D5185 测量。

在本发明适宜方面的实施方案中，与其他的实施方案无关，按添加剂的质量计，添加剂的氯含量小于 800、优选小于 600、更优选小于 500、特别是小于 400、有利的是小于 300ppm。在一优选的实施方案中，氯含量为零。

在本发明适宜方面的一实施方案中，与其他实施方案无关，添加剂的硫/钼比为 1.50-2.20 或 2.15、优选 1.55-2.0、更优选 1.60-1.90、特别是 1.60-1.85。添加剂的钼和硫含量用 ASTM D5185 测量。

适用于本发明的含钼-硫化合物可为单核的或多核的。在化合物为多核的情况下，化合物含有由非金属原子例如硫、氧和硒组成的钼芯。

为了使含钼-硫化合物是油可溶的或油可分散的，使一个或多个配体键联到化合物中的钼原子上。配体的键联包括通过静电相互作用的键联，如在相反离子的情况下，以及在共价和静电键联之间生成键联中间体。在相同化合物中的配体可有不同的键联。例如，一个配体可共价键联，而另一配体可静电键联。

优选的是，该配体或每个配体是单阴离子，这样的配体的例子是二硫代磷酸盐、二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐、羧酸盐、硫代黄原酸盐、磷酸盐及其烷基优选烷基衍生物。优选的是，例如在含钼-硫化合物为多核化合物的情况下，在芯中钼原子数与单阴离子配体数的比大于 1:1，例如至少 3:2，所述的配体能给化合物提供油可溶性或油

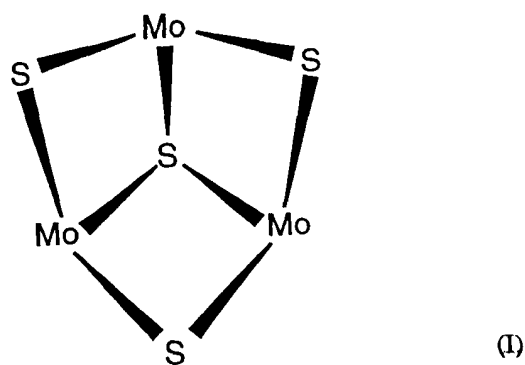
可分散性。

含钼-硫化合物的油溶性或油可分散性可能受所有化合物的配体中存在的碳原子总数影响。在化合物的配体的所有烃基中存在的碳原子总数通常至少 21(例如 21-800)，例如至少 25、至少 30 或至少 35。例如，每一烷基中的碳原子数通常为 1-100、优选 1-40、更优选 3-20。

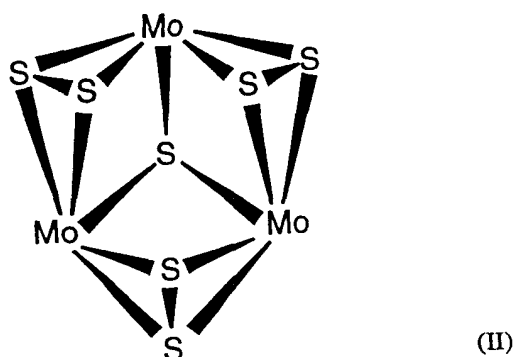
在本发明适宜方面的一优选实施方案中，添加剂含有一种或多种油溶性的或油可分散的三核含钼-硫化合物。

与含钼-硫化合物的核性(nuclearity)无关，化合物中的钼的氧化态优选为+5或更小，例如+4。

在本发明适宜方面的一优选实施方案中，添加剂含有一种或多种有(I)或(II)所示结构的芯的含钼-硫化合物：



或



每一个芯的净电荷为+4。

优选的是，三核含钼-硫化合物用式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{E}_x\text{L}_n\text{A}_p\text{Q}_z$ 表示，其中：

k 为至少 1 的整数；

E 为选自氧和硒的非金属原子；

x 可为 0 或整数，优选 $k+x$ 为至少 4、更优选 4-10，例如 4-7、最优选 4 或 7；

L 为一种使含钼-硫化合物具有油溶性或油分散性的配体，优选 L 为单阴离子配体；

n 为 1-4 的整数；

A 为 L 以外的阴离子，如果 L 为阴离子配体的话；

P 可为 0 或整数；

Q 为中性的电子施主化合物；以及

Z 为 0-5，其中包括非化学计量数值。

熟悉本专业的技术人员应认识到，三核含钼-硫化合物的生成需要选择适宜的配体(L)和其他阴离子(A)，例如与芯中的硫和 E 原子数有关，即与硫原子和 E 原子(如果存在)提供的总阴离子电荷有关，L 和 A(如果存在)必需为-12。如果阴离子电荷超过-12，那么三核含钼-硫化合物也可有钼以外的阳离子，例如(烷基)铵、胺或钠。

Q 的例子包括水、醇、胺、醚和膦。据认为，电子施主化合物 Q 仅在三核含钼-硫化合物上填充任何空的配位位置。

A 的例子可有任何价，例如一价和二价，包括二硫化物、氢氧化物、醇盐、酰胺和硫氰酸盐或其衍生物；优选 A 为二硫化物离子。

优选的是，L 为单阴离子配体，例如二硫代磷酸盐、二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐、羧酸盐、硫代黄原酸盐、磷酸盐及其烷基优选烷基衍生物。当 n 为 2 或更大时，配体可为相同的或不同的。

在一实施方案中，与其他实施方案无关，k 为 4 或 7，n 为 1 或 2，L 为单阴离子配体，p 为一个整数以确保在 A 上阴离子电荷基础上的化合物的电中性，x 和 z 都为 0。

在另一实施方案中，与其他实施方案无关，k 为 4 或 7，L 为单阴

离子配, n 为 4, 每一个 p 、 x 和 z 为 0。

钼-硫芯, 例如上述(I)和(II)表示的结构可通过一个或多个多齿的配体相互连接, 形成低聚物, 即所述的配体有一个以上能与钼原子键合的官能基团。含有这样的低聚物的含钼-硫添加剂在本发明的范围内。

稀释剂流体可用于本添加剂, 以便确保对添加剂满意的处理, 例如使它有合格的粘度。在使用稀释剂流体的情况下, 使稀释剂流体的数量尽可能减少。优选的是, 按添加剂的质量计, 稀释剂流体的数量为至少 10%, 例如至少 30%、特别是至少 45%。稀释剂的数量有利的是至多 55%(质量)。

稀释剂的例子包括适合的含油的溶剂、通常为烃类溶剂, 例如选自植物油、动物油、矿物油和合成油的具有润滑粘度的油。在一实施方案中, 稀释剂流体不含硫。

添加剂可含有尽可能多的含钼-硫化合物, 但是为了易于处理, 添加剂优选含有一种或多种含钼化合物; 按添加剂的质量计, 其数量为至少 4.50%、更优选至少 4.75%, 例如至少 5.00%、特别是至少 5.25%、有利的是至少 5.50%, 例如至少 6.00%的元素钼。按添加剂的质量计, 添加剂中元素钼的数量为至多 7.00%, 例如至多 6.50%。

优选的是, 第三方面的添加剂可通过第一方面的方法制备, 更优选通过它制备。

添加剂组合物

第二或第三方面的添加剂可在含有一种或多种其他共添加剂的添加剂组合物中存在。

在润滑油组合物的制备中, 共同的实践是以添加剂组合物形式加入所用的添加剂, 所述组合物含有在适合的油质稀释剂流体通常为烃类稀释剂流体(例如矿物润滑油)或其他适合的溶剂中的所述添加剂。对于添加剂组合物来说, 适合的稀释剂流体的例子为具有润滑粘度的油以及脂族烃、环烷烃和芳烃。

一种添加剂组合物构成一种在使用前处理两种或两种以上添加剂以及促进添加剂在润滑油组合物中溶解或分散的简便方法。当制备含有多种类型添加剂(有时称为“添加剂组分”)的润滑油组合物时,每种添加剂都可单独加入。但是在许多情况下,将各种添加剂结合为一种含有两种或两种以上添加剂的添加剂组合物(所谓的添加剂“配方”(也称为“adpack”))是简便的。

共添加剂的例子包括分散剂、清净剂、防锈剂、抗磨剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、磨擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、粘度改进剂和表面活性剂。

按活性成分计,添加剂组合物可含有 1-90,例如 10-80、优选 20-80、更优选 20-70%(质量)添加剂,其余为稀释剂流体。

按添加剂组合物的质量计,在添加剂组合物中存在的由第二或第三方面的添加剂得到的元素钼的数量优选为 0.025-4%(质量)。

润滑油组合物

第五方面的润滑油组合物优选为用于火花点燃式发动机或压缩点火式发动机的曲轴箱润滑油组合物。

按润滑油组合物的质量计,在润滑油组合物中,由第二或第三方面的添加剂得到的元素钼的数量优选为 1-1000、更优选为 20-500,例如 50-300ppm。

所述的润滑油组合物还可在工业油品中找到应用,例如在涡轮机、液压体系和循环体系中的应用。在这样的润滑油中,三核含钼-硫添加剂的数量常常小于曲轴箱润滑油组合物中的数量;按元素钼计,通常小于 20,例如 1-10 如 2-8ppm。

本发明的添加剂还可用于润滑酯组合物。

在第五方面的一个实施方案中,根据 ASTM D6594,润滑油组合物的铜腐蚀性小于 400,例如小于 300、优选小于 250、特别是小于 150ppm。

润滑油组合物可通过将第二或第三方面的添加剂和(如果需要)一

种或多种这里所述的共添加剂的混合物加到润滑粘度的油中来制备。所述的制备可通过将添加剂直接加到油中或将它以第四方面的添加剂组合物的形式加入来实现。添加剂可通过熟悉本专业的技术人员已知的任何方法在其他添加剂加入以前或同时或以后加入。

具有润滑粘度的油可为具有润滑粘度的选自 I、II、III、IV 和 V 类基础油及其任何混合物的合成油或矿物油。美国石油学会 (API) 1509 “发动机油许可和检定体系”，第十四版，1996 年 12 月规定了 I、II、III、IV 和 V 类基础油。

基础油可用各种不同的方法制备，包括但不限于蒸馏、溶剂精制、加氢处理、低聚、酯化和再精制。

在一实施方案中，本发明的润滑油组合物不含腐蚀抑制剂。

应当理解，任何两种或两种以上的添加剂在它们加到添加剂组合物或润滑油组合物中以后，它们之间可发生相互作用。相互作用可在混合过程中或随后在组合物暴露的条件下发生，包括组合物在工作环境中的应用。当其他辅助添加剂一起加到本发明的组合物中时或与润滑油的组分，也可发生相互作用。这样的相互作用可包括改变添加剂的化学结构的相互作用。例如，本发明的组合物包括例如在任何添加剂之间已发生相互作用的组合物，以及在混合在润滑油中的各组分之间未发生相互作用的组合物。

本发明的其他技术效果

本发明的含钼-硫添加剂由于其验证的氧化性能和减摩性能，它们在润滑油组合物的氧化控制以及改进发动机的燃料经济性方面是有效的。

此外，已发现本发明的三核含钼-硫添加剂与 W098/26030、W099/31113、W099/66013、EP-A-1138686 和 EP-A-1138752 中公开的添加剂有可比的性能，特别是对润滑油组合物提供极好的抗氧化性，以及对发动机提供良好的燃料经济性和燃料经济性保留。

在本说明书中：

术语“含钼-硫化合物”指有至少一个钼原子和至少一个硫原子的化合物，优选所述的化合物有至少一个键联到一个或多个钼原子以及键联到一个或多个非钼原子例如碳原子上的硫原子，更优选所述的化合物有至少一个仅键联到一个或多个钼原子上的硫原子，例如用芯 $[\text{Mo}_2\text{S}_4]$ ， $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ 和 $[\text{Mo}_3\text{S}_7]$ 表示的。选自氧和硒的原子可替代这样的芯中的一个或多个硫原子。优选的是，芯仅由钼和硫原子组成。因此，术语“含钼-硫添加剂”指含有一种或多种含钼-硫化合物的添加剂。

术语“不稳定的硫”指处于元素和未反应状态的硫，以及在多硫化物物质中的硫，它可用“硫的分析化学及其化合物”，H. I. Karchmer, Wiley Interscience, New York(1970)，第 82 页中描述的极谱法分析。

术语“烃基”指所述的基团主要由氢和碳原子组成，它通过碳原子键联到分子的其余部分，但不排除按在不足以偏离该基团的基本烃类特性的比例有其他原子或基团的存在。

术语“含有（包含）”指所述的特性、整数、步骤或组分存在，但不排除一个或多个其他特性、整数、步骤、组分或基团的存在或加入。在本文使用术语“含有（包含）”的情况下，术语“基本由…组成”和它的同源词是在它的范围内，并为它的优选实施方案，因此术语“由…组成”和它的同源词是在术语“基本上由…组成”的范围内，并为它的优选实施方案。

术语“油溶性的”或“油可分散的”不是指化合物可以所有比例可以溶解、混溶或悬浮在油中。但是，它们指化合物可以足以在油品组合物使用的环境中提供其所需效果的程度溶解或稳定分散在油中。而且，例如上面所述的其他添加剂的另外加入可影响化合物的溶解性或分散性。

“主要量”指超过组合物质量的 50%，例如大于 70%、优选 75-97%、特别是 80-95 或 90%。

“少量”指小于组合物质量的 50%，例如小于 30%如 3-25%、优选

5 或 10-20%。

除非另加说明，所述的所有百分数都为按活性成分计的质量%，即不考虑载油或稀释剂油。

术语“coco”指各种偶数碳原子的烷基链或烷基链的混合物，通常为 C_6-C_{18} 。

用以下实施例来说明本发明，但决不是对本发明的限制。

实施例

实施例 1: 含钼-硫添加剂用硫化铵的处理

三核的二 coco 基二硫代氨基甲酸钼 (molybdenum dicocodithiocarbamate) (1000 克) 添加剂用 W099/31113 的实施例 1 中公开的方法制备，但不使用甲苯和没有过滤步骤，将它加到甲醇溶液(100 克)和硫化铵水溶液(250 克，45%(质量)硫化铵)中。将生成的混合物加热到 40℃并搅拌 2 小时。然后将混合物冷却并沉降。混合物分成两层。将含水层废弃，然后将有机层加热到 100℃，并抽真空 2 小时，制得所需的含钼-硫添加剂。

实施例 2: 三核含钼-硫化合物的合成

在氮气氛和搅拌以及加热到 37℃下，将 $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot 2H_2O$ (77.1 克)和二 coco 基胺(181.7 克)加到甲醇(156.8 克)和基础油(114.1 克)的混合物中。在 37℃下在 2 小时内将二硫化碳(20 克)加入，同时不断搅拌，然后将反应混合物加热到 60℃，在 6 小时内将另一部分二硫化碳(25 克)加入。然后将混合物加热回流 4 小时，再冷却到 50℃。将硫化铵水溶液(62.8 克，45%(质量)硫化铵)加入，并在 50℃下搅拌 2 小时。然后将混合物沉降，将含水层废弃。将矿物油(114.1 克)加到有机层中，并在氮气下将混合物加热到 120℃，然后在 120℃下抽真空 1 小时，制得所需的含钼-硫添加剂。

测定实施例 1 和 2 的产物的颜色、硫/钼比和氯含量(见表 1)。表 1 还有对以下添加剂的测量结果：

添加剂 A—一种含有按 W098/26030 实施例 5 的方法制得的三核含二 coco 基二硫代氨基甲酸钼的添加剂，但是用二 coco 基二硫代氨基甲酸钾代替二月桂基二硫代磷酸钾；

添加剂 B—一种含有按 W099/31113 实施例 1 的方法制得的三核含二 coco 基二硫代氨基甲酸钼的添加剂，但是不使用甲苯和没有过滤步骤；

添加剂 C—一种含有按 W099/31113 实施例 1 的方法制得的三核含二 coco 基二硫代氨基甲酸钼的添加剂，但是不使用甲苯和没有过滤步骤，然后在约 160℃ 下加热 4 小时；以及

添加剂 D—一种 Vanderbilt Chemical Company 以商品名 MOLYVAN 822 销售的商业含钼添加剂。

表 1

	颜色 ^p	硫/钼比 ^q	氯 ^r , ppm
实施例 1	4.0	1.67	50
实施例 2	5.0	1.63	70
添加剂 A	4.0	1.85	1000
添加剂 B	4.0	2.33	80
添加剂 C	6.0	1.65	60
添加剂 D	1.0	1.03	—

P—按 ASTM D1500 对含白油和数量为 110ppm 质量元素钼的添加剂的样品测量：读数越低，样品越浅；q—用 ASTM D5185 测量硫和钼的数量；r—用 X 射线荧光法测量；短线表示未取测量值。

表 1 表明，现有技术的三核含钼-硫添加剂含有氯（例如添加剂 A）或有高硫/钼比（例如添加剂 B）或深色外观（例如添加剂 C）。相反，本发明的添加剂（实施例 1 和 2）没有这些缺点中任一个，因此有令人满意的性能。

表 2 说明就颜色和铜腐蚀性来说，含钼-硫添加剂对成品润滑油组合物的影响。

表 2

	颜色 ^s	HTCBT ^t —Cu, ppm
润滑油 1	3.0	147.4
润滑油 2	3.5	113.9
润滑油 B	2.5	426.9
润滑油 C	7.0	148.6

s—按 ASTM D1500 对润滑油直接测量;t—高温腐蚀小型试验 (HTCBT): ASTM D6594;润滑油命名 1、2、B 和 C 对应于成品润滑油组合物中使用的含钼-硫添加剂(见表 1)。

从表 2 可看出,有高硫/钼比的含钼-硫添加剂(例如添加剂 B)有较差的铜腐蚀性(见润滑油 B)。而深色的含钼-硫添加剂(例如添加剂 C)在成品润滑油中也有较差的颜色(见润滑油 C)。相反,就颜色和铜腐蚀性来说,含有本发明含钼-硫添加剂的润滑油 1 和 2 有令人满意的性能。除了所用的含钼-硫添加剂的类型外,润滑油组合物(润滑油 1、2、B 和 C)是相同的,每种含钼添加剂调合到元素钼为 200ppm。

还发现润滑油 2 有令人满意的氧化控制和减摩性能。为了比较,还列出不含钼的润滑油组合物的数据(见润滑油 E):润滑油 E 与润滑油 2 相同,但不使用含钼添加剂。

表 3

	氧化	摩擦 ^x
	CHP ^u	平均摩擦在 140℃, μ
润滑油 2	1.19	0.09
润滑油 E	0.20	0.15

U—氢过氧化枯烯(CHP)在 125℃下降解 1 小时的数量(以每克润滑油降解的 CHP 毫摩尔表示)为润滑油氧化可能性的标志;x—操作 30 分钟的高频往复装置。