



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101063062 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200610130997.8

W0 2004037956 A1, 2004.05.06, 全文.

(22) 申请日 2006.12.11

审查员 李健

(30) 优先权数据

11/301229 2005.12.12 US

(73) 专利权人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 T·-C·尧 M·T·德夫林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘健 李炳爱

(51) Int. Cl.

C10M 171/06(2006.01)

C10M 145/14(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1660981 A, 2005.08.31, 全文.

CN 1563299 A, 2005.01.12, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 3 页

(54) 发明名称

纳米球形添加剂和含有该纳米球形添加剂的
润滑剂组合物

(57) 摘要

一种降低润滑表面间摩擦系数和磨损的方法。该方法包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量的来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分。该纳米球形组分具有从约 10 至 100nm 的芯直径。将含有纳米球形组分的润滑剂组合物涂覆于要润滑的表面。

1. 一种降低邻近润滑表面摩擦系数的方法,所述方法包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2- 肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分,将含有纳米球形组分的润滑剂组合物涂覆于要润滑的表面,其中纳米球形组分具有 10 至 100nm 的芯直径。

2. 权利要求 1 的方法,其中的润滑表面包括发动机驱动列车。

3. 权利要求 1 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量最高为 5wt%。

4. 权利要求 1 的方法,其中纳米球形组分具有 10 至 120nm 的流体动力学直径。

5. 一种在含有润滑剂组合物的发动机操作期间降低发动机润滑剂组合物的摩擦系数的方法,包括将发动机部件与含有润滑粘度的基础油和一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2- 肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分的完全调配润滑剂组合物成分接触,以便将摩擦系数降低至小于不含油溶纳米球形组分的润滑剂组合物的摩擦系数,其中该纳米球形组分具有 10 至 100nm 的芯直径。

6. 权利要求 5 的方法,其中该发动机包括重型柴油发动机。

7. 权利要求 5 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量最高达 5wt%。

8. 权利要求 5 的方法,其中纳米球形组分具有 10 至 120nm 的流体动力学直径。

9. 一种采用润滑油降低活动部件间磨损的方法,该方法包括采用含有基础油和含有磨损降低剂的油添加剂包的润滑剂组合物作为润滑油用于一个或多个活动部件,其中磨损降低剂包括来自可光致交联的聚丙烯酸 2- 肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分。

10. 权利要求 9 的方法,其中的活动部件包括发动机的活动部件。

11. 一种降低邻近润滑表面摩擦系数的方法,包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2- 肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分,将含有纳米球形组分的润滑剂组合物涂覆于要润滑的表面,其中的纳米球形组分具有大于润滑剂组合物薄膜厚度的芯直径。

12. 一种在含有润滑剂组合物的发动机操作期间降低发动机润滑剂组合物摩擦系数的方法,所述方法包括将发动机部件与含有润滑粘度基础油和一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2- 肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分的完全调配润滑剂组合物成分接触,以便将摩擦系数降低至小于不含油溶纳米球形组分的润滑剂组合物的摩擦系数,其中该纳米球形组分具有大于润滑剂组合物薄膜厚度的芯直径。

纳米球形添加剂和含有该纳米球形添加剂的润滑剂组合物

技术领域

[0001] 本文描述的实施方式涉及采用含纳米颗粒的完全调配的润滑剂改进摩擦和降低磨损的方法。特别是,在润滑剂组合物中采用了油溶性纳米球形组分以降低它的摩擦系数,以及用作磨损降低剂。

[0002] 背景和概述

[0003] 润滑剂可以是液体、糊剂或者固体,使用最多的是液体润滑剂。润滑油可以用在汽车发动机、变速器、轴承、齿轮、工业用齿轮和其它机器以降低摩擦和磨损,并增加燃料经济性。包括许多组分,但不限于,分散剂、除垢剂、摩擦改良剂、抗磨损剂、抗氧化剂和抗腐蚀剂典型地存在于完全调配的润滑油中。对于许多润滑剂的应用,粘度系数改进剂也可能作为主要的组分包括在内。

[0004] 随着能源枯竭和更多严格环境条例的采用,迫切需要提高汽车的燃料经济性,并降低汽车尾气的排放。通常,在润滑油中加入有机摩擦改良剂来增加燃料经济性。然而,通过有机摩擦改良剂获得的燃料的经济性的水平是有限的。因此,需要在燃料经济性的提高上采用另外的方法。

[0005] 提高燃料经济性的一种方法是提供较低粘度等级的润滑油。尽管提供较低粘度润滑油可能大大提高燃料的经济性,但是这类润滑油也可能会增加磨损。通过使用抗磨损剂,比如二烷基二硫羟磷酸锌(ZDTP)可以部分地降低磨损。然而,ZDTP 含有磷,而且它的分解物可能对排放物控制的汽车催化系统有害影响。因此,仍然迫切需要能降低摩擦和磨损,而对排放物控制系统没有不利影响,也不会进一步损耗稀有自然资源的方法。

[0006] 考虑到上述,本文描述的示例性实施方式提供了降低润滑表面间摩擦系数和磨损的方法。该方法包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量的来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和双嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分。该纳米球形组分具有的芯直径为约 10 至约 100nm。根据该方法,将含有纳米球形组分的润滑剂组合物施用于被润滑的表面。

[0007] 在另一实施方式中,提供了一种在含有该润滑剂组合物的发动机操作期间降低发动机润滑剂组合物摩擦系数的方法。该方法包括将发动机部件与具有润滑粘度基础油和一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和双嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分的完全调配润滑剂组合物接触以将摩擦系数降低至低于不含油溶纳米球形组分的润滑剂组合物的摩擦系数。该纳米球形组分具有的芯直径为约 10 至约 100nm。

[0008] 在说明书另一实施方式中提供了一种采用润滑油降低活动部件间磨损的方法。该方法包括将含基础油的润滑剂组合物和包括磨损降低剂的添加剂包作为润滑油用于一个或多个活动部件。该磨损降低剂是来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和双嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分。

[0009] 在说明书另一实施方式中提供了一种降低邻近润滑表面的摩擦系数的方法,包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和双嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分,将含有该纳

米球形组分的润滑剂组合物涂覆于要润滑的表面,其中纳米球形组分具有的芯直径大于润滑剂组合物的薄膜厚度。

[0010] 在说明书另一实施方式中提供了一种在含有润滑剂组合物的发动机操作期间降低发动机润滑剂组合物摩擦系数的方法,包括将发动机部件与包含润滑粘度基础油和一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和双嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分的完全调配润滑剂组合物接触以将摩擦系数降低至低于不含油溶纳米球形组分的润滑剂组合物的摩擦系数,其中纳米球形组分具有的芯直径大于润滑剂组合物的薄膜厚度。

[0011] 正如上述的简要说明,说明书的实施方式提供了特别的成品润滑剂组合物,它可以大大改善润滑剂组合物的摩擦系数,并降低较低粘度润滑剂组合物的磨损。含有油溶纳米球形组分的添加剂包可以与涂覆于活动部件间表面的油质液体混合。在另一应用中,含有油溶纳米球形组分的添加剂包可以在完全调配的润滑剂组合物中提供。

[0012] 本发明在以下方面提供了:

[0013] 1. 一种降低邻近润滑表面摩擦系数的方法,所述方法包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分,将含有纳米球形组分的润滑剂组合物涂覆于要润滑的表面,其中纳米球形组分具有约 10 至约 100nm 的芯直径。

[0014] 2. 方面 1 的方法,其中的润滑表面包括发动机驱动列车。

[0015] 3. 方面 1 的方法。其中的润滑表面包括内燃发动机的内表面或元件。

[0016] 4. 方面 1 的方法,其中的润滑表面包括压缩点火发动机的内表面或元件。

[0017] 5. 方面 1 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量为约 5wt%。

[0018] 6. 方面 1 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量为约 0.1 至约 5wt%。

[0019] 7. 方面 1 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量为约 0.5 至约 2wt%。

[0020] 8. 方面 1 的方法,其中纳米球形组分具有约 10 至约 120nm 的流体动力学直径。

[0021] 9. 一种在含有润滑剂组合物的发动机操作期间降低发动机润滑剂组合物的摩擦系数的方法,包括将发动机部件与含有润滑粘度的基础油和一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分的完全调配润滑剂组合物成分接触,以便将摩擦系数降低至小于不含油溶纳米球形组分的润滑剂组合物的摩擦系数,其中该纳米球形组分具有约 10 至约 100nm 的芯直径。

[0022] 10. 方面 9 的方法,其中该发动机包括重型柴油发动机。

[0023] 11. 方面 9 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量最高达约 5wt%。

[0024] 12. 方面 9 的方法,其中在完全调配润滑剂组合物中的油溶纳米球形组分的量为约 0.5 至约 2wt%。

[0025] 13. 方面 9 的方法,其中纳米球形组分具有约 10 至约 120nm 的流体动力学直径。

[0026] 14. 一种采用润滑油降低活动部件间磨损的方法,该方法包括采用含有基础油和

含有抗磨损剂的油添加剂包的润滑剂组合物作为润滑油用于一个或多个活动部件,其中磨损降低剂包括来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分。

[0027] 15. 方面 14 的方法,其中的活动部件包括发动机的活动部件。

[0028] 16. 方面 15 的方法,其中该发动机选自压缩点火发动机和火花点火发动机。

[0029] 17. 方面 15 的方法,其中该发动机包括具有曲轴箱的内燃发动机,其中该润滑油包括在发动机曲轴箱中存在的曲轴箱油。

[0030] 18. 方面 15 的方法,其中该润滑油包括含有发动机的车辆的驱动列车中存在的驱动列车润滑油。

[0031] 19. 方面 15 的方法,其中在润滑剂组合物中存在的抗磨损降低剂的量为最高达约 5wt%。

[0032] 20. 方面 15 的方法,其中在润滑剂组合物中存在的抗磨损降低剂的量为约 0.1 至约 5wt%。

[0033] 21. 方面 15 的方法,其中在润滑剂组合物中存在的抗磨损降低剂的量为约 0.5 至约 2wt%。

[0034] 22. 方面 15 的方法,其中纳米球形组分的芯具有约 10 至约 100nm 的直径。

[0035] 23. 方面 15 的方法,其中纳米球形组分具有约 20 至 120nm 的流体动力学直径。

[0036] 24. 一种降低邻近润滑表面摩擦系数的方法,包括在含有润滑粘度基础油的完全调配润滑剂组合物中提供一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分,将含有纳米球形组分的润滑剂组合物涂覆于要润滑的表面,其中的纳米球形组分具有大于润滑剂组合物薄膜厚度的芯直径。

[0037] 25. 一种在含有润滑剂组合物的发动机操作期间降低发动机润滑剂组合物摩擦系数的方法,所述方法包括将发动机部件与含有润滑剂粘度的基础油和一定量来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯芯和二嵌段丙烯酸酯共聚物冠的油溶纳米球形组分的完全调配润滑剂组合物成分接触,以便将摩擦系数降低至小于不含油溶纳米球形组分的润滑剂组合物的摩擦系数,其中该纳米球形组分具有大于润滑剂组合物薄膜厚度的芯直径。

[0038] 本文描述的方法特别适用于降低机动车污染控制设备的污染物,或者在可选择的办法中,该组合物适用于改善润滑剂组合物的摩擦系数性能和耐磨损性能。与富勒烯(fullerences)和无机纳米颗粒不同,本文描述的纳米球形组分具有良好的颗粒尺寸和形态控制,这对加强润滑剂的有效性是有益的。本文描述方法的其它特点和优势参考下面详细的描述(旨在举例说明示例性实施方式的各个方面,而不是限制本文描述的实施方式)会更清楚。

[0039] 可以理解,前面的概述和下面的详述都只是示范性和解释性的,旨在提供公开实施方式和权利要求的进一步的解释。

[0040] 附图简述

[0041] 实施方式的其它优势,当结合附图,并参考优选的实施方式的详述会更明显,其中相似参考性能指定整个几张附图的相似或类似部件如下:

[0042] 图 1 是根据说明书的纳米球的示意图(不是按比例标定)。

[0043] 图 2 和 3 是基础油和含有根据说明书油溶纳米球的基础油的摩擦系数数据的图解

说明。

[0044] 图 4 是在不同温度下基础油薄膜厚度的图解说明。

[0045] 图 5 是在不同温度下基础油中纳米球摩擦系数的图解说明。

[0046] 实施方式详述

[0047] 对于本说明书的目的,术语“烃溶”、“油溶”或者“可分散的”并不是旨在说明化合物是可溶的、不可溶的、可混合的或者能在烃组合物或油中以所有比例悬浮的。而是指,比如,它们在油中可溶或者可稳定分散至足以在采用该油的环境中给予它们想要的效果。而且,如果需要,其它添加剂的另外的结合也允许特殊添加剂高含量的结合。

[0048] 正如本文使用的“烃”是指任何含有不同组合的碳、氢和 / 或氧的大量化合物。术语“烃基”是指具有碳原子直接连接于分子的其它部分并且具有主要的烃性能的基团。烃基的实例包括:

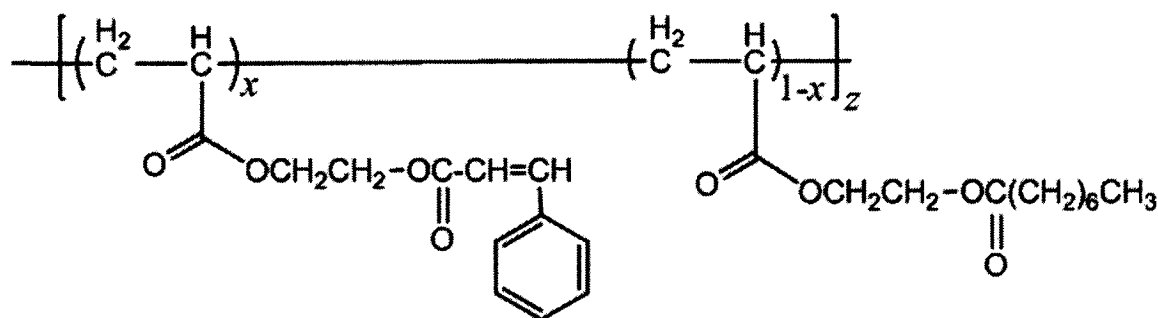
[0049] (1) 烃取代基,也就是,脂肪族(例如烷基或烯基)、脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基和芳香族、脂肪族和脂环族取代的芳香族取代基,以及环状取代基,其中的环通过分子的其它部分(例如两个取代基一起形成脂环族基)形成;

[0050] (2) 取代烃的取代基,也就是,含有非烃基的取代基,在此说明书的上下文中,没有改变主要的烃取代基(例如卤代基(特别是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷巯基、硝基、亚硝基和次硫酸基);

[0051] (3) 杂取代基,也就是,具有主要烃性能的取代基,在此说明书的内容中,除了环或者链中含有碳外,还有由非碳原子组成的环或链。杂原子包括硫、氧、氮和含有比如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基的取代基。一般地,在烃基中每十个碳原子中存在的非烃取代基不多于 2 个,优选不多于 1 个;典型地,在烃基中不存在非烃取代基。

[0052] 纳米球形组分 10,图示于图 1,包括基本油溶的芯 12 和连接于芯的油溶冠 14。纳米球形组分的芯 12 来自可光致交联的聚丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯或由聚(丙烯酸羟烷基酯)或 PHAA 的羟基与肉桂酰氯化物反应制得的 PCAA 嵌段。芯 12 的玻璃化温度可以通过丙烯酸羟烷基酯的一部分与辛酰氯反应来调整以便提供聚[(丙烯酸 2-肉桂酰氧基烷基酯)-ran-(2-丙烯酸辛酰氧基烷基酯)]或比如聚[(丙烯酸 2-肉桂酰氧基乙基酯)-ran-(丙烯酸 2-辛酰氧基乙基酯)]或由下式示出的 P(CEA-r-OEA)

[0053]

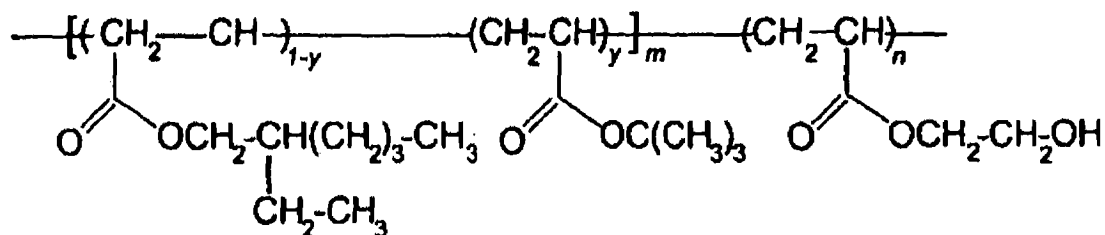


[0054] 其中 x 为约 0.1 至约 1.0, z 为约 20 至约 500。芯直径 (CD) 可以通过改变二嵌段的摩尔质量来选择,典型地,具有从约 10 至约 50nm 的直径。

[0055] 提供油溶嵌段共聚物作为环绕芯 12 的冠 14。相应地,合适的嵌段共聚物可以衍生自聚[(丙烯酸 2-乙基烷基酯)-ran-(丙烯酸烷基酯)]-嵌段-聚(丙烯酸 2-羟烷基

酯), 比如聚[(丙烯酸 2-乙基己基酯)-ran-(丙烯酸叔丁酯)]-嵌段-聚(丙烯酸 2-羟乙基酯)或由下式示出的 P(EXA-r-tBA)-b-PHEA:

[0056]



[0057] 其中 y 为约 0.001 至约 0.5, m 为约 20 至约 500, n 为约 20 至约 500。冠 14 明显地增加了纳米球形组分 10 的流体动力学直径 (HD), 因此整个平均直径为约 20 至约 100nm。

[0058] 由于其在润滑基础油中的可溶性, P(EXA-r-tBA) 嵌段被选择为纳米球形 10 提供冠 14, 其中的润滑基础油主要由链烷属烃、芳香族化合物和环烷(环烷属烃)组成。少量摩尔分数 y 的 tBA, 例如小于 1.5%, 可以掺入冠 14 的嵌段共聚物, 因此 tBA 可选择地水解生成丙烯酸或 AA 基以有利于纳米球在金属或其它基体表面上的吸附。选择 PHEA 嵌段是因为其容易衍生。PHEA 的羟基可能会与肉桂酰氯反应以生成可光致交联的聚(丙烯酸 2-肉桂酰氧基乙基酯)或 PCEA 嵌段。衍生而来的 PCEA 嵌段的玻璃化温度可以通过 HAEA 羟基的一部分与辛酰氯反应生成聚(丙烯酸 2-肉桂酰氧基乙基酯)-ran-(丙烯酸 2-辛酰氧基乙基酯)或 P(CEA-r-OEA) 来调节。

[0059] 纳米球 10 可以在己烷或己烷含量较高的四氢呋喃 / 己烷中制备, 后者被认为是 P(EXA-r-tBA) 嵌段的嵌段选择性溶剂。在此嵌段选择性溶剂中, 不可溶的 PCEA 或 P(CEA-r-OEA) 嵌段根据二嵌段和溶剂 n/m 值的不同, 可以形成球状或柱状团块的芯。可溶的 P(EXA-r-tBA) 嵌段提供冠 14。这种团块的芯 12 可以被光化学交联以锁定在结构中以便提供基本恒定的纳米颗粒。

[0060] 实施例 1, P (EXA-r-tBA)-b-PHEA 的合成

[0061] 提供冠 14 的聚合物 P(EXA-r-tBA)-b-PHEA 的基本集可以通过 P(EXA-r-tBA)-b-P(HEA-TMS) 水解制备, 其中 P(HEA-TMS) 代表聚(丙烯酸 2-三甲基甲硅烷基氧基乙基酯)。P(EXA-r-tBA)-b-P(HEA-TMS) 可以通过用于制备 PBA-b-(p(HEA-TMS)) 的原子传递自由基聚合 (ATRP) 方法合成, 其中 PBA 代表聚(丙烯酸丁酯)。该引发系统包括 2-溴丙酸甲酯 ($\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{CH}_3$)、溴化铜 (I) 和化学式为 $((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ 的 N, N, N', N'', N''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)。

[0062] P (EXA-r-tBA)-b-P (HEA-TMS) 可以通过在非极性溶剂, 比如甲苯中共聚 EXA 和少量 tBA 制备。给料比中的 tBA 的摩尔分数小于 1.5%。在第一嵌段纯化后, 第一嵌段可以用作大分子引发剂以聚合第二单体, 丙烯酸三甲基甲硅烷氧基乙基酯或 HEA-TMS。该 TMS 基可以通过在 THF 水溶液中通过添加几滴乙酸水解来去除。

[0063] 实施例 2, P(EXA-r-tBA)-b-PCEA 的合成

[0064] 根据实施例 1 制得的 P(EXA-r-tBA)-b-PHEA 可以在吡啶中与肉桂酰氯反应来提供 P(EXA-r-tBA)-b-PCEA。需要 PCEA 是因为它能使纳米球形 10 可光致交联。为了降低芯形成嵌段共聚物的玻璃化温度 T_g , 羟基的一部分在与过量肉桂酰氯反应生成 P(EXA-r-tBA)-b-P(CEA-r-OEA) 之前可以与辛酰氯反应。在嵌段共聚物中的 CEA 摩尔分数

优选不小于 50% 以利于芯的有效交联。

[0065] 虽然不希望被理论束缚,认为润滑油具有润滑性能主要依据两种机理。基于流体动力学定律,施加于两个分离的滑动表面的流体动力压力在两表面最近的区域是最大的。压力支撑负荷,并避免了在流体动力润滑 (HDL) 状态滑动表面的直接接触。在高负荷和 / 或低速状态下,润滑剂系统进入了一个混合润滑 (ML) 或边界润滑 (BL) 状态,表面的粗糙面不可避免地部分或大规模接触。含有两亲分子的润滑剂通过在表面形成薄膜而避免了粗糙面的直接接触。吸附薄膜降低了摩擦,因为它们更容易从金属表面剥离,并可能在移动部件从另一个部件移走后在金属表面重新形成。而且一般地,当吸附薄膜被示范用于在滑动云母表面形成聚合物刷时,它们能相互排斥。

[0066] 希望前述的嵌段共聚物纳米球形组分 10 通过下列一个或多个机理可以用作摩擦改良剂和抗磨损剂 :a) 通过纳米球形组分进行滑动表面的物理分离 ;b) 将滑动表面间的滑动摩擦转变为表面和纳米球形组分间的滚动摩擦,和 c) 通过纳米球形组分或组分的片断涂覆相邻的表面。与富勒烯 (fullerenes) 或无机纳米颗粒不同,嵌段共聚物纳米球形组分 10 可能具有更宽的颗粒尺寸和形状控制。

[0067] 上述的油溶纳米球形组分 10 可以有利地掺入到润滑组合物中。因此,油溶纳米球形组分 10 可以直接加入到成品润滑油组合物中。然而,在一个实施方式中,油溶纳米球形组分 10 用基本是惰性,一般为液体有机稀释剂进行稀释,比如矿物油、合成油 (例如二羧酸酯)、石脑油、烷化 (例如 C_{10} - C_{13} 烷基) 苯、甲苯或二甲苯以形成添加剂浓缩物。添加剂浓缩物可以含有约 0% 至约 99% 重量的稀释油和油溶纳米球形组分 10。

[0068] 在润滑油组合物的制备中,一般的实践是在烃油中,例如矿物润滑油、或者其它合适的溶剂中,引入 1 至 99wt% 活性组分形式的添加剂浓缩物。通常,这些浓缩物与分散剂 / 抑制剂 (DI) 添加包和粘度指数 (VI) 改进剂一起加入润滑油中,每重量份 DI 包含有 0.01—50 重量份润滑油,以形成成品润滑剂,比如曲轴箱发动机油。合适的 DI 包在例如 US 专利号 5204012 和 6034040 中描述。在 DI 添加剂包中包括的添加剂类型有除垢剂、分散剂、抗磨损剂、摩擦改良剂、密封膨胀剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、润滑剂、抗锈剂、抗腐蚀剂、抗乳化剂、粘度指数改进剂等等。这些组分中对于本领域技术人员来说是熟知的,且以常规量与添加剂和本文所述的组分一起使用。

[0069] 上述的用纳米球形组分制得的润滑剂组合物在多种不同的应用中使用。对于压缩点火发动机和火花点火发动机,优选润滑剂组合物符合或超过已公布的 API-C1-4 或 GF-4 标准。符合前述 API-C1-4 或 GF-4 标准的润滑剂组合物包括基础油、DI 添加剂包和 / 或 VI 改进剂来提供完全调配的润滑剂。根据本发明润滑剂的基础油是具有润滑粘性的选自天然润滑油、合成润滑油和它们的混合物的油。这些基础油包括常规在火花点火和压缩点火内燃机,比如汽车和卡车发动机、航海和铁路用柴油发动机等等上用作曲轴箱润滑油的那些。

[0070] 上述的纳米球形组分 10 可以在完全调配的自动传输流体、完全调配曲轴箱流体、完全调配重型齿轮流体等等中使用。这种纳米球形组分可能对降低摩擦系数和磨损有效。

[0071] 纳米球形组分在完全调配润滑剂组合物中的量可以是最高达约 5wt%。在另一实施例中,纳米球形组分在完全调配润滑剂组合物中的量可以是约 0.1 至约 5wt%。作为更进一步的实施例,纳米球形组分在完全调配润滑剂组合物中的量可以是约 0.5 至约 2wt%。

[0072] 合适的纳米球形组分可以具有约 10 至约 100nm 的芯直径和约 10 至约 120nm 的流

体动力学直径。

[0073] 分散剂组分

[0074] 在 DI 包中含有的分散剂包括：但不限于，具有能与被分散颗粒结合的官能团的油溶聚合烃的主链。典型地，分散剂包括胺、醇、酰胺或极性分子常常通过桥连基联接于聚合物主链的酯。分散剂可以选自如 US 专利号 3697574 和 3736357 中所述的曼尼期 (Mannich) 分散剂；如 US 专利号 4234435 和 4636322 中所述的无灰琥珀酰亚胺分散剂；如 US 专利号 3219666、3565804 和 5633326 中所述的胺分散剂；如 US 专利号 5936041、5643859 和 5627259 中所述的科赫 (Koch) 分散剂和 US 专利号 5851965、5853434 和 5792729 中所述的聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂。

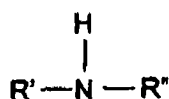
[0075] 氧化抑制剂组分

[0076] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低了基本原料在使用中的退化趋势，此退化由于成品的氧化，比如金属表面的淤泥和清漆类沉淀物和成品润滑剂的粘度增加会更加明显。此类氧化抑制剂包括位阻酚、硫化位阻酚、具有 C₅ 至 C₁₂ 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐，硫化烷基酚，硫化或非硫化烷基酚的金属盐，比如壬基酚硫化钙，无灰油溶苯酚盐和硫化苯酚盐，磷硫化或硫化烃，磷酯、硫代氨基甲酸金属盐和 US 专利号 4867890 描述的油溶铜组合物。

[0077] 其它可用的抗氧化剂包括空间位阻酚和二芳基胺、烷化吩噻嗪、硫化物和无灰二烷基二硫代氨基甲酸酯。空间位阻酚的非限制性实例包括，但不限于，2,6-二-叔丁基苯酚，2,6-二-叔丁基甲基苯酚、4-乙基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-丁基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-戊基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-己基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-庚基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-(2-乙基己基)-2,6-二-叔丁基苯酚、4-辛基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-壬基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-癸基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-十一烷基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-十二烷基-2,6-二-叔丁基苯酚，亚甲基桥接空间位阻苯酚包括，但不限于，如 US 公开号 2004/0266630 描述的 4,4'-亚甲基二(6-叔丁基-0-甲酚)、4,4'-亚甲基二(2-叔戊基-0-甲酚)、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-二(2,6-二-叔丁基苯酚)和它们的混合物。

[0078] 二芳基胺抗氧化剂包括，但不限于，具有下列化学式的二芳基胺

[0079]



[0080] 其中 R' 和 R'' 分别独立地代表具有 6 至 30 个碳原子的取代或未取代的芳基。芳基的示例性取代基包括脂肪族烷基比如具有 1 至 30 个碳原子的烷基、羟基、卤素、羧酸或酯基或硝基。

[0081] 芳基优选为被取代或未被取代的苯基或萘基，特别是，其中一个或两个芳基用最少一个具有 4 至 30 个碳原子，优选 4 至 8 个碳原子，最优选 4 至 9 个碳原子的烷基取代。希望一个或两个芳基被取代，例如一-烷基化二苯胺、二-烷基化二苯胺或一-和二-烷基化二苯胺的混合物。

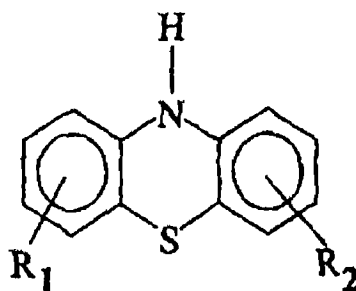
[0082] 二芳基胺可以是在分子中含有多于一个氮原子的结构。因此，该二芳基胺可以含有至少两个氮原子，其中至少一个氮原子具有两个芳基联接于其上，例如具有仲氮原子和

两个芳基在一个氮原子上的各种二胺的情况。

[0083] 使用的二芳基胺的实例包括,但不限于,二苯胺;各种烷基化二苯胺;3-羟基二苯胺;N-苯基-1,2-苯二胺;N-苯基-1,4-苯二胺;一丁基二苯胺;二丁基二苯胺;一辛基二苯胺;二辛基二苯胺;一壬基二苯胺、二壬基二苯胺、一十四烷基二苯胺、双十四烷基二苯胺、苯基- α -萘胺、一辛基苯基- α -萘胺;苯基- β -萘胺;一庚基二苯胺;二庚基二苯胺;对位苯乙烯化二苯胺;混合丁基辛基二苯胺和混合辛基苯乙炔基二苯胺。

[0084] 另一类胺类抗氧化剂包括吩噻嗪或具有下列化学式的烷基化吩噻嗪:

[0085]



[0086] 其中 R_1 是直链或支链 C_1 至 C_{24} 烷基、芳基、杂烷基或烷芳基, R_2 是氢或直链或支链 C_1 至 C_{24} 烷基、杂烷基或烷芳基。烷基化吩噻嗪可以选自一十四烷基基吩噻嗪、双十四烷基吩噻嗪、一癸基吩噻嗪、二癸基吩噻嗪、一壬基吩噻嗪、二壬基吩噻嗪、一辛基吩噻嗪、二辛基吩噻嗪、一丁基吩噻嗪、二丁基吩噻嗪、一苯乙炔基吩噻嗪、二苯乙炔基吩噻嗪、丁基辛基吩噻嗪和苯乙炔基辛基吩噻嗪。

[0087] 含硫的抗氧化剂包括,但不限于,硫化烯烃,其特征不在于它们成品中所用的烯烃种类和抗氧化剂中最终的硫含量。优选高分子量烯烃,即具有平均分子量为 168 至 351 克/摩尔的烯烃。使用的烯烃实例包括, α 烯烃、异构化 α 烯烃、支链烯烃、环状烯烃和它们的组合。

[0088] α 烯烃包括,但不限于,任何 C_4 至 C_{25} 的 α 烯烃。 α 烯烃可以在硫化反应前或硫化反应期间进行异构化。含有内在双键和/或支链的 α 烯烃的结构和/或构象异构体也可以使用。例如异丁烯是 α 烯烃 1-丁烯的支链烯烃对应物。

[0089] 可以在烯烃硫化反应中使用的硫源包括:元素硫、硫的一氯化物、硫的二氯化物、硫化钠、聚硫化钠和它们加在一起或在硫化工艺不同阶段的混合物。

[0090] 不饱和油,由于它们的不饱和性,也可以被硫化并用作抗氧化剂。可以使用的油或脂肪的实例包括玉米油、低芥酸菜籽油、棉籽油、葡萄籽油、橄榄油、棕榈油、花生油、椰子油、油菜籽油、红花籽油、芝麻油、大豆油、向日葵籽油、动物脂油和它们的组合。

[0091] 加入成品润滑剂中硫化烯烃或硫化脂肪油的量基于硫化烯烃或脂肪油中硫的含量和要递送到的成品润滑剂中硫的所需量。例如,含有 20wt% 硫的硫化脂肪油或烯烃,当以 1.0wt% 的处理量加入到成品润滑剂中时,应该向成品润滑剂中递送 2000ppm 的硫。含有 10wt% 硫的硫化脂肪油或烯烃,当以 1.0wt% 的处理量加入到成品润滑剂中时,应该向成品润滑剂中递送 1000ppm 的硫。加入硫化烯烃或硫化脂肪油的量优选能递送成品润滑剂 200ppm 至 2000ppm 硫。前述含抗氧化剂的胺类、吩噻嗪和硫的在例如 US 专利号 6599865 中描述。

[0092] 可以用作抗氧化添加剂的无灰二烷基二硫代氨基甲酸酯包括在添加剂包中可溶

或可分散的化合物。优选低粘度的无灰二烷基二硫代氨基甲酸酯,其分子量大于 250 道尔顿,优选分子量大于 400 道尔顿。可用的无灰二硫代氨基甲酸酯的实例包括,但不限于,亚甲基二(二烷基二硫代氨基甲酸酯)、亚乙基二(二烷基二硫代氨基甲酸酯)、异丁基二硫化-2,2'-二(二烷基二硫代氨基甲酸酯)、羟烷基取代的二烷基二硫代氨基甲酸酯,由不饱和化合物制得的二硫代氨基甲酸酯,由降冰片烯制得的二硫代氨基甲酸酯和由环氧化物制得的二硫代氨基甲酸酯,其中的烷基二硫代氨基甲酸酯的烷基优选地具有 1 至 16 个碳。可以使用的二烷基二硫代氨基甲酸酯的实例公开于下列专利:US 专利号 5693598;4876375;4927552;4957643;4885365;5789357;5686397;5902776;2786866;2710872;2384577;2897152;3407222;3867359 和 4758362。

[0093] 无灰二硫代氨基甲酸酯的实例有:亚甲基二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)、亚乙基二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)、异丁基二硫化-2,2'-二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)、二丁基-N,N-二丁基-(二硫代氨基甲酰基)琥珀酸酯、2-羟丙基二丁基二硫代氨基甲酸酯、丁基(二丁基二硫代氨基甲酰基)醋酸酯和 S-甲氧羰基-乙基-N,N-二丁基二硫代氨基甲酸酯。最优选的无灰二硫代氨基甲酸酯是亚甲基二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)。

[0094] 除了纳米球形组分外,二烷基二硫代磷酸锌("Zn DDPs")也可以用于润滑油。Zn DDPs 具有良好的抗磨损和抗氧化性能,而且已经用于通过凸轮磨损试验,比如 Seq. IVA 和 TU3 磨损试验。许多专利记载了 Zn DDPs 的制造和使用,包括 US 专利号 4904401;4957649 和 6114288。非限制通用 Zn DDPs 种类为一级、二级和一级和二级 Zn DDPs 的混合物。

[0095] 同样地,含有用作摩擦改良剂的化合物的有机钼也具有抗氧化性能。US 专利号 6797677 描述了用于成品润滑剂组合物中的有机钼化合物、烷基吩噻嗪和烷基二苯胺的组合。含有摩擦改良剂的合适的钼在下面的摩擦改良剂中描述。

[0096] 本文描述的纳米球形组分可以与任何或所有前述的抗氧化剂以任何或所有组合和比例使用。可以理解用于成品润滑剂组合物的含酚、含胺,含硫和含钼的添加剂的各种组合可以基于台架或发动机试验或分散剂、VI 改进剂、基础油或任何其它添加剂改良的基础上进行优化。

[0097] 摩擦改良剂组分

[0098] 可以用作另外的摩擦改良剂的无硫和无磷有机钼化合物可以通过无硫和无磷钼源与含氨基和/或醇基的有机化合物反应制得。无硫和无磷钼源的实例包括三氧化钼,钼酸铵,钼酸钠和钼酸钾。氨基可以是一元胺、二元胺或多元胺。醇基可以是单取代醇,二醇或双醇或多醇。作为实例,二胺与脂肪油反应生成了含有氨基和醇基并能与无硫和无磷钼源反应的产物。

[0099] 无硫和无磷有机钼化合物包括下列:

[0100] 1、如 US 专利号 4259195 和 4261843 所述的通过一定的碱性氮化合物与钼源反应制得的化合物。

[0101] 2、如 US 专利号 4164473 中所述的通过羟基取代的羟基烷基化胺与钼源反应制得的化合物。

[0102] 3、如 US 专利号 4266945 中所述的通过苯酚醛浓缩物,一烷基化亚烷基二胺与钼源反应制得的化合物。

[0103] 4、如 US 专利号 4889647 中所述的通过脂肪油,二乙醇胺与钼源反应制得的化合

物。

[0104] 5、如 US 专利号 5137647 所述的通过脂肪油或酸与 2-(2-氨基乙基)氨基乙醇和钼源反应制得的化合物。

[0105] 6、如 US 专利号 4692256 中所述的通过仲胺与钼源反应制得的化合物。

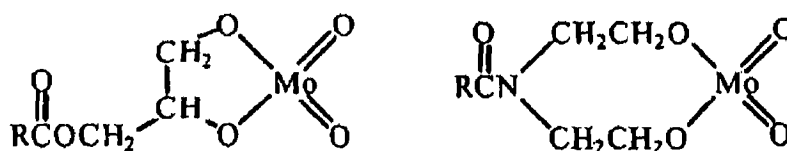
[0106] 7、如 US 专利号 5412130 中所述的通过二醇，二氨基或氨基-醇化合物与钼源反应制得的化合物。

[0107] 8、如 US 专利号 6509303 中所述的通过脂肪油，一烷基化亚烷基二胺与钼源反应制得的化合物。

[0108] 9、如 US 专利号 6528463 中所述的通过脂肪酸，一烷基化亚烷基二胺，甘油酯与钼源反应制得的化合物。

[0109] 如 US 专利号 4889647 中所述的通过脂肪油，二乙醇胺与钼源反应制得的钼化合物有时用下列结构式表示，其中 R 是脂肪烷基链，虽然这些材料确切的化学成分还不完全知道，事实上可能是几种有机钼化合物的多组分混合物。

[0110]



[0111] 可以使用含硫的有机钼化合物，它可以通过各种方法制得。一种方法涉及将无硫和无磷钼源与氨基和一个或多个硫源反应。硫源可以包括，例如，但不限于，二硫化碳，硫化氢，硫化钠和元素硫。或者，含硫钼化合物可以通过含硫钼源与氨基或秋兰姆基和任选第二种硫源反应制得。

[0112] 无硫和无磷钼源的实例包括三氧化钼，钼酸胺，钼酸钠，钼酸钾和钼的卤化物。氨基可以是一元胺，二元胺或多元胺。作为实例，三氧化钼可以与仲胺和二硫化碳反应制得二硫代氨基甲酸钼。或者， $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ，其中 n 在 0 和 2 之间变化，与二硫化四烷基秋兰姆反应生成三核含硫二硫代氨基甲酸钼。

[0113] 在专利和专利申请中出现的含硫有机钼实例包括下列：

[0114] 1、如 US 专利号 3509051 和 3356702 中描述的通过三氧化钼与仲胺和二硫化碳反应制得的化合物。

[0115] 2、如 US 专利号 4098705 中描述的通过无硫钼源与仲胺，二硫化碳和另一硫源反应制得的化合物。

[0116] 3、如 US 专利号 4178258 中描述的通过卤化钼与仲胺和二硫化碳反应制得的化合物。

[0117] 4、如 US 专利号 4263152, 4265773, 4272387, 4285822, 4369119 和 4395343 中描述的通过钼源与碱性氮化合物和硫源反应制得的化合物。

[0118] 5、如 US 专利号 4283295 中描述的通过四硫代钼酸铵与碱性氮化合物反应制得的化合物。

[0119] 6、如 US 专利号 4362633 中描述的通过烯烃，硫和胺与钼源反应制得的化合物。

[0120] 7、如 US 专利号 4402840 中描述的通过四硫代钼酸铵与碱性氮化合物和有机硫源反应制得的化合物。

[0121] 8、如 US 专利号 4466901 中描述的通过酚化合物,胺和钼源与硫源反应制得的化合物。

[0122] 9、如专利号 4765918 中描述的通过甘油三酸酯,碱性氮化合物,钼源与硫源反应制得的化合物。

[0123] 10、如 US 专利号 4966719 中描述的通过烷基噻吨碱金属盐与卤化钼反应制得的化合物。

[0124] 11、如 US 专利号 4987464 中描述的通过二硫化四烷基秋兰姆与六烷基钼反应制得的化合物。

[0125] 12、如 US 专利号 4990271 中描述的通过烷基二黄原酸 (dixanthogen) 与六烷基钼反应制得的化合物。

[0126] 13、如 US 专利号 4995996 中描述的通过烷基黄原酸碱金属盐与四醋酸二钼反应制得的化合物。

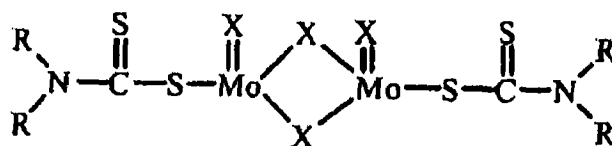
[0127] 14、如 US 专利号 6232276 中描述的通过 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 与碱金属的二烷基二硫代氨基甲酸盐或二硫化四烷基秋兰姆反应制得的化合物。

[0128] 15、如 US 专利号 6103674 中描述的通过酯或酸与二元胺,钼源和二硫化碳反应制得的化合物。

[0129] 16、如 US 专利号 6117826 中描述的通过碱金属的二烷基二硫代氨基甲酸盐与 3-氯丙酸反应,以及随后与三氧化钼反应制得的化合物。

[0130] 二硫代氨基甲酸钼可以用下列结构式表示,

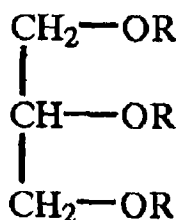
[0131]



[0132] 其中 R 为含有 4 至 18 个碳原子的烷基或 H, X 是 O 或 S。

[0133] 甘油酯可以单独使用或者与其它摩擦改良剂结合使用。合适的甘油酯包括下列化学式的甘油酯:

[0134]



[0135] 其中每个 R 独立地选自 H 和 $\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 。其中 R' 可以是含有 3 至 23 个碳原子的饱和或不饱和烷基。可以使用的甘油酯的实例包括甘油单月桂酸酯,甘油单肉豆蔻酸酯,甘油单棕榈酸酯,甘油单硬脂酸酯和衍生自椰油酸、牛油酸、油酸、亚油酸和亚麻酸的甘油酯。典型的市售甘油单酯含有一定量的相应的甘油二酯和甘油三酯。这些物质对钼化合物的生成没有危害,事实上可能更有活性。任何比例的甘油单酯和甘油二酯都何以使用。然而,优选 30 至 70% 的可利用的位置含有游离羟基 (即上面化学式表示的甘油酯的整个 R 基的 30 至 70% 是氢)。优选的甘油酯是甘油单油酸酯,它一般地是衍生自油酸和甘油的甘油单酯、甘

油二酯和甘油三酯的混合物。

[0136] 其它添加剂

[0137] 阻锈剂选自非离子型聚氧化亚烷基多元醇和它们的酯,聚氧化亚烷基酚类,也可以使用阴离子型烷基磺酸。

[0138] 可以使用少量去乳化组分。优选的去乳化组分在 EP330522 中描述。这些去乳化组分可以通过亚烷基氧化物和通过二环氧化物和多元醇反应生成的加合物的反应来制得。去乳化剂应该以不超过 0.1 质量%活性组分的量使用。0.001 至 0.05 质量%活性组分的处理比例是合适的。

[0139] 倾点抑制剂,也称为润滑油流动改进剂,降低了流体流动或被倾倒的最小温度。这些添加剂是众所周知的。这些改进流体低温流动性的典型添加剂是富马酸 C₈ 至 C₁₈ 二烷基酯/醋酸乙烯酯共聚物,聚异丁烯酸烷基酯等。

[0140] 泡沫控制可以通过许多化合物来提供,包括聚硅氧烷型止泡剂,例如硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0141] 密封膨胀剂,例如在 US 专利号 3794081 中描述的,也可以使用。

[0142] 粘度改良剂 (VM) 用来赋予润滑油的高和低温可操作性。使用的 VM 可以具有单一功能,或者具有多种功能。

[0143] 同时也起分散剂作用的多功能粘度改良剂也是已知的。合适的粘度改良剂是聚异丁烯,乙烯、丙烯和更高级 α -烯烃的共聚物,聚异丁烯酸酯,聚异丁烯酸烷基酯,异丁烯酸酯的共聚物,不饱和二羧酸和乙烯基化合物的共聚物,苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物,苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯和异戊二烯/丁二烯的部分氢化共聚物以及丁二烯和异戊二烯和异戊二烯/二乙烯基苯的部分氢化均聚物。

[0144] 可以使用的官能化烯烃共聚物包括用活性单体,比如马来酸酐接枝,然后用醇或胺衍生的乙烯和丙烯的共聚物。其它的这类共聚物是用氮化合物接枝的乙烯和丙烯的共聚物。

[0145] 前述的每种添加剂,当其被使用时,以能够给予润滑剂所需性能的功能性有效量使用。因此,例如,如果添加剂是抗腐蚀剂,此腐蚀剂的功能有效量应该是给予润滑剂所需抗腐蚀性能的足够量。一般地,当被使用时,每种这类添加剂的浓度,基于润滑油组合物的重量,为不大于约 20wt%,在一个实施方式中,为约 0.001%至约 20wt%,在另一个实施方式中,为约 0.01wt%至 10wt%,基于润滑油组合物的重量计。

[0146] 纳米球形组分可以直接加入润滑油组合物中。然而,在一个实施方式中,它们用基本惰性的,一般为液体有机稀释剂,比如矿物油,合成油,石脑油,烷基化(例如 C₁₀ 至 C₁₃ 烷基)苯,甲苯或二甲苯稀释以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物通常含有从约 1wt%至约 100wt%,在一个实施方式中为约 10wt%至 90wt%的纳米球形组分。

[0147] 基础油

[0148] 适用于在本文描述的调配组合物,添加剂和浓缩物的基础油可以选自合成或天然油或者它们的混合物。合成基础油包括二羧酸的烷基酯,聚二醇和醇类,聚 α -烯烃,包括聚丁烯,烷基苯,磷酸的有机酯,聚硅油和环氧烷烃聚合物,其共聚体,共聚物和它们的衍生物,其中末端的羟基已通过酯化作用,醚化作用等被修饰。合成油中也可以包括气液合成油。

[0149] 天然基础油包括动物油和植物油（例如蓖麻油,猪油），液态石油和链烷属,环烷属和混合链烷属和环烷属的加氢精炼,溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。来自煤或页岩的润滑粘度油也是有用的基础油。典型地基础油在 100℃具有约 2.5 至约 15cSt,优选约 2.5 至约 11cSt 的粘度。

[0150] 实施例 3

[0151] 油溶纳米球形组分的边界摩擦系数

[0152] 在下列实施例中,基础油 (EXXON EHC45) 被加入到含有溶于四氢呋喃 (THF) 的纳米球的纳米球形组分中,直到 70wt%的溶液是基础油,以便基础油中的纳米球浓度为约 0.07wt%。含有不同尺寸纳米球的纳米球形组分溶液的边界摩擦系数于 30℃的温度在高频率往复试验钻机 (HFRR) 中测定。试样 1 是具有芯直径为 20nm 且芯加冠的流体动力学直径为 45nm 的纳米球。试样 2 是具有芯直径为 40nm 且芯加冠的流体动力学直径为 89nm 的纳米球。THF 和基础油的 30/70% wt 混合物也作为控制因素进行评估。在 HFRR 上测定的边界摩擦系数示于表 1 中。

[0153] 表 1

[0154]

试样	在 30℃的边界摩擦系数	相对于 THF/ 第 II 组基础油混合物的摩擦降低%
THF/ 基础油 (EXXON EHC45)	0.185+/-0.010	0%
在 THF/ 基础油 (EXXONEHC45) 中的试样 1	0141+/-0006	24%
在 THF/ 基础油 (EXXONEHC45) 中的试样 2	0129+/-0002	30%

[0155] 由于 THF 的闪点,试样 1 和试样 2 不能在更高的温度进行测试。然而,结果表明两种尺寸的纳米球对降低纯滑动条件下的摩擦都是有效的。

[0156] 为了测定含每种纳米球试样的油在更相近于通常用来研究发动机油或其它润滑剂边界摩擦的条件的温度下的边界摩擦,制备了 1wt%纳米球悬浮于第 II 组基础油中的溶液。纳米球 / 基础油 (EXXON EHC45) 溶液在 100℃下测定的边界摩擦系数示于表 2。

[0157] 表 2

[0158]

试样	在 100℃ 的边界摩擦系数	相对于基础油 (EXXON EHC45) 在 100℃ 的摩擦降低率 %
基础油 (EXXON EHC45)	0159+/-0.002	0 %
在基础油 (EXXON EHC45) 中的试样 1	0144+/-0001	9 %
在基础油 (EXXON EHC45) 中的试样 2	0142+/-0.003	11 %

[0159] 如表 2 中的结果所示, 相对于不含纳米球形组分的基础油, 两种纳米球形组分都将摩擦降低了。

[0160] 实施例 4

[0161] 油溶纳米球形组分的摩擦系数

[0162] 由于大部分真实世界的润滑条件都含有滑动和滚动接触, 因此, 评估在滚动 - 滑

动条件下含上述纳米球的油的摩擦系数是很重要的。含有试样 1 和试样 2 纳米球的基础油 (EXXON EHC45) 的摩擦系数采用来自英国伦敦的 PCS 设备厂的小型牵引机 (MTM) 进行测定。在 MTM 中,当液体在 100℃ 以 0.1 至 2.0 米 / 秒的夹带速度拉过接触区域时,在圆盘和钢球之间施加 35 牛顿 (N) 的负荷。圆盘和球独立地转动以便在滑动与滚动比为 20% 时测定摩擦。

[0163] 图 2 示出了在 100℃, 35N 负荷下测定的基础油 (EXXON EHC45) 和 1wt% 纳米球在基础油中的溶液的摩擦。摩擦在滑动与滚动比为 20%, 不同的液体夹带速度下进行测定。曲线 A 是单独基础油的摩擦系数。曲线 B 是 1wt% 试样 1 纳米球在基础油中的溶液的摩擦系数。曲线 C 是 1wt% 试样 2 纳米球在基础油中的溶液的摩擦系数。曲线 D 是 1wt% 常规摩擦改良剂在基础油中的溶液的摩擦系数。

[0164] 正如在图 2 中所见, 曲线 A、B 和 C 代表的摩擦系数相似。在此速度, 可以相信, 存在流体薄膜, 因此在 100mm/s 以上的速度, 流体薄膜的摩擦系数依赖于流体的流变学性质而不是流体中的表面活性试剂。

[0165] 然而, 在较低速度, 纳米球溶液的摩擦系数 (曲线 B 和 C) 随速度的降低而下降。而且, 摩擦系数随速度降低的下降对于更大纳米球 (试样 2) 在更大速度发生。在较低速度, MTM 以混合或边界摩擦方式进行操作。同样地, 常规的摩擦改良剂 (曲线 D) 在 MTM 中较低速度下也降低了摩擦系数。然而, 对于含有常规摩擦改良剂 (曲线 D) 的流体, 其摩擦系数在小于 100mm/ 秒的速度下是比较恒定的, 然而对于含有纳米球的流体 (曲线 B 和 C) 在这些速度下则不恒定。因此, 已经发现纳米球的摩擦降低性能与常规摩擦改良剂的摩擦降低性能是不同的。

[0166] 为了决定是否存在一浓度依赖于纳米球的活性, 制备了 0.5wt% 纳米球在基础油中的溶液 (EXXON EHC45)。该溶液的摩擦性能在与 1wt% 溶液相同的条件下在 MTM 中进行了测定。1wt% 和 0.5wt% 溶液的摩擦数据示于图 3, 其中曲线 B 和 C 代表 1wt% 溶液, 而曲线 E 和 F 代表 0.5wt% 溶液。曲线 E 由试样 1 纳米球决定, 而曲线 F 由试样 2 纳米球决定。

[0167] 图 3 表示含有较大纳米球 (试样 2) 的流体 (曲线 C 和 F) 的摩擦降低性能是相似的。然而, 较小纳米球 (试样 1) 浓度的降低影响了摩擦活动的系数, 如曲线 E 和 B 的比较所示。特别是, 对于试样 1 纳米球的 0.5wt% 溶液 (曲线 E) 在低速下的摩擦系数高于那些 1wt% 的溶液 (曲线 B)。摩擦降低时的速度对于试样 1 纳米球溶液的两种浓度是一样的。

[0168] 图 2 和 3 示出的 MTM 摩擦系数数据表明摩擦开始降低的速度, 较大的纳米球 (试样 2) 高于较小的纳米球 (试样 1)。一般认为, 流体的流体弹性动力学的 (EHD) 薄膜厚度随速度的增加而增加。为了决定在薄膜厚度和速度间是否存在关系, 采用光学干涉计对基础油 (EXXON EHC45) 的薄膜厚度进行了测定。图 4 表示在 75℃ (曲线 G), 100℃ (曲线 H) 和 125℃ (曲线 I) 和不同速度下基础油 (EXXON EHC45) 的薄膜厚度。随着基础油温度的升高, 基础油的薄膜厚度减小。而且, 随着速度的降低, 基础油的薄膜厚度降低。

[0169] 纳米球溶液的摩擦性能另外在 75℃ 和 125℃ 在 MTM 中进行了测定。图 5 表示在 75℃ (曲线 I) 和 125℃ 温度下 1wt% 试样 2 纳米球在基础油 (EXXON EHC45) 中的溶液摩擦系数对速度的曲线。在两个温度下, 摩擦随速度的降低以相对低的速度降低。在 75℃ 下摩擦开始降低的速度为约 300mm/s, 在 125℃ 下为约 600mm/s。在这些温度和速度结合下, 基础油 (EXXON EHC45) 的薄膜厚度在 20 和 30nm 之间, 小于试样 2 纳米球的芯直径。

[0170] 随 1wt% 试样 1 纳米球溶液和 1wt% 试样 2 纳米球溶液速度的降低摩擦开始降低的温度 - 速度组合示于表 3。表 3 也表示了在每一个温度 - 速度组合的估计薄膜厚度以及纳米球形组分 10 (图 1) 的芯直径 (CD) 和流体动力学直径 (HD)。

[0171] 表 3

[0172]

纳米球	芯直径	流体动力学直径	在较低速度摩擦开始降低的温度 - 速度组合	在临界温度 - 速度组合 EHC45 的 EHD 薄膜的厚度
试样 1	20nm	45nm	75°C - 100mm/s 100°C - 150mm/s 125°C - 150mm/s	25nm 23nm 17nm
试样 2	40nm	89nm	75°C - 300mm/s 100°C - 500mm/s 125°C - 600mm/s	33nm 32nm 24nm

[0173] 如表 3 所示,基础油在临界温度 - 速度条件下的 EHD 薄膜厚度与纳米球的芯直径相差不大或小于纳米球的芯直径。

[0174] 希望含有约 0.5 至约 1.0wt% 或更多油溶纳米球形组分的组合物能够降低需要的常规磷和硫抗磨损剂的量,从而在取得相似或改善的摩擦系数性能或有利于且对油的腐蚀性能有一点或没有有害作用的同时提高污染控制设备的性能。

[0175] 实施例 5

[0176] 离合器材料上纳米球形组分的摩擦系数

[0177] 采用基础油和含 1wt% 试样 2 纳米球的基础油,对不同离合器材料的摩擦系数的进行评估。MTM 用来评估在 100°C, 15 牛顿的负荷下,在 10mm/s 滑动速度时纸和碳纤维摩擦板。结果示于表 4。

[0178] 表 4

[0179]

试样鉴定	纸摩擦板	碳纤维摩擦板
基础油 (EXXONEHC45)	0.277+/-0.005	0.150+/-0.005
基础油 (EXXONEHC45) 中含试样 2	0.180+/-0.005	0.130+/-0.005

[0180] 实施例 6

[0181] 在钢上纳米球形组分的磨损数据

[0182] 含试样 2 纳米球 (1wt%) 的基础油 (EXXON EHC45) 与含常规碳基纳米球形颗粒 (1wt%) 的基础油磨损性能的比较采用 HFRR 在 120°C, 700 克负荷, 20Hz 速度, 60 多分钟时间通过 2mm 路程来进行。在测试期间在 HFRR 圆盘上形成了磨损疤痕。所得磨损疤痕的深度在测试后测定。所得磨损疤痕的数据示于表 5。

[0183] 表 5

[0184]

试样鉴定	磨损疤痕深度 (微米)
基础油 (EXXON EHC45)	1.17
含碳基纳米球的基础油 (EXXONEHC45) (1wt%)	1.93
含试样 2 纳米球的基础油 (EXXONEHC45) (1wt%)	0.97

[0185] 从前述的结果可以看出,碳基纳米球的磨损数据比基础油的更差,然而,相对于基础油,试样 2 纳米球则大大改善了磨损数据。

[0186] 整个说明书在不同的地方提及了许多 US 专利。所有这些引用文献都被清楚地完全引入此说明书内容,就好像在此完全陈述一样。

[0187] 前述实施方式在实际中很容易受一定变化的影响。因此,这些实施方式并不在于阻止本文描述的特殊范例。而是前述实施方式落在所附权利要求的实质和精神之内,根据

法律,它包括了它们可能的等同物。

[0188] 专利权人不打算致力于向公众公开任何实施方式,在某种程度上,任何公开的变化或改变可能不能从字面上落入权利要求的范围,在等同物的学说下,它们被认为是它的一部分。

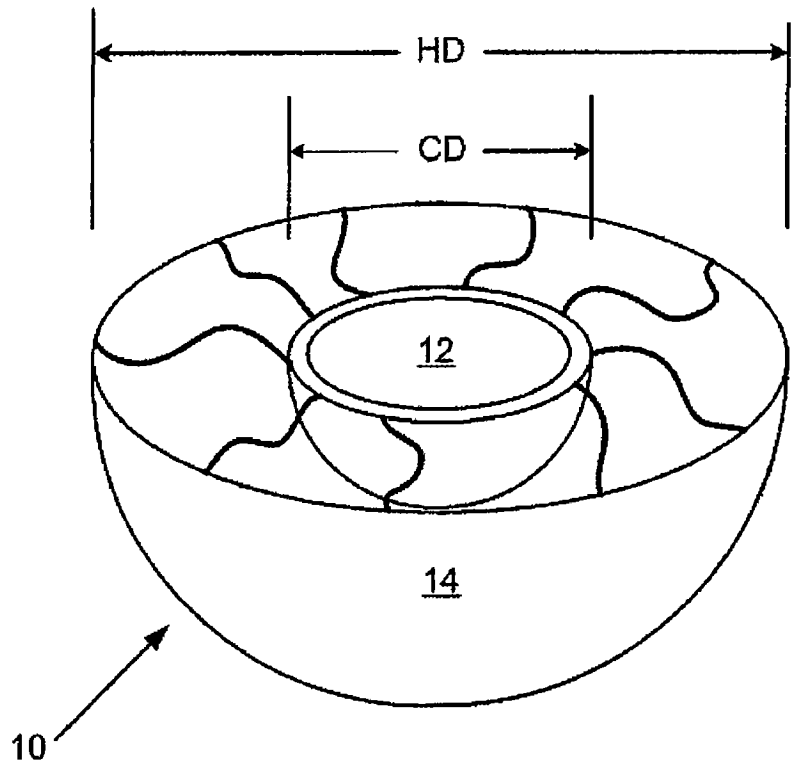


图 1

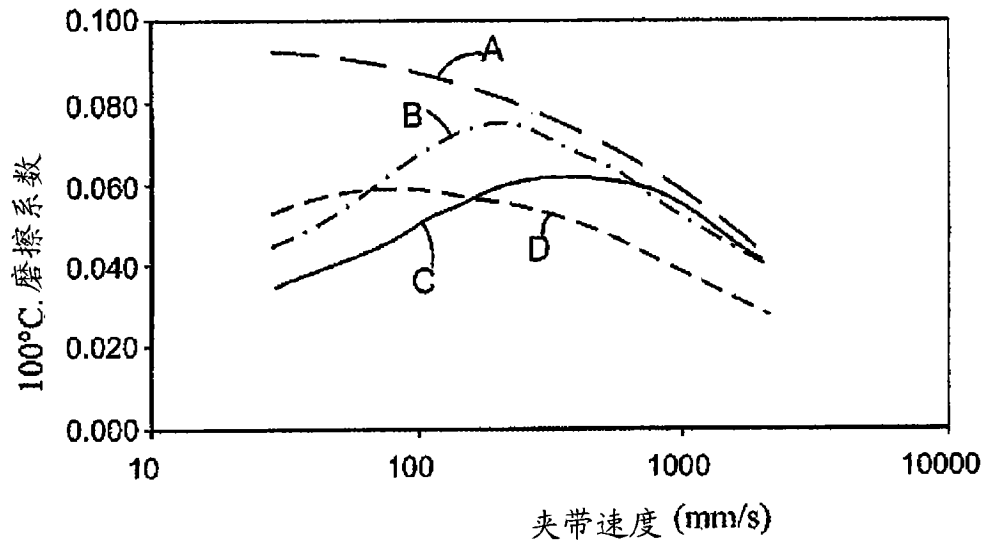


图 2

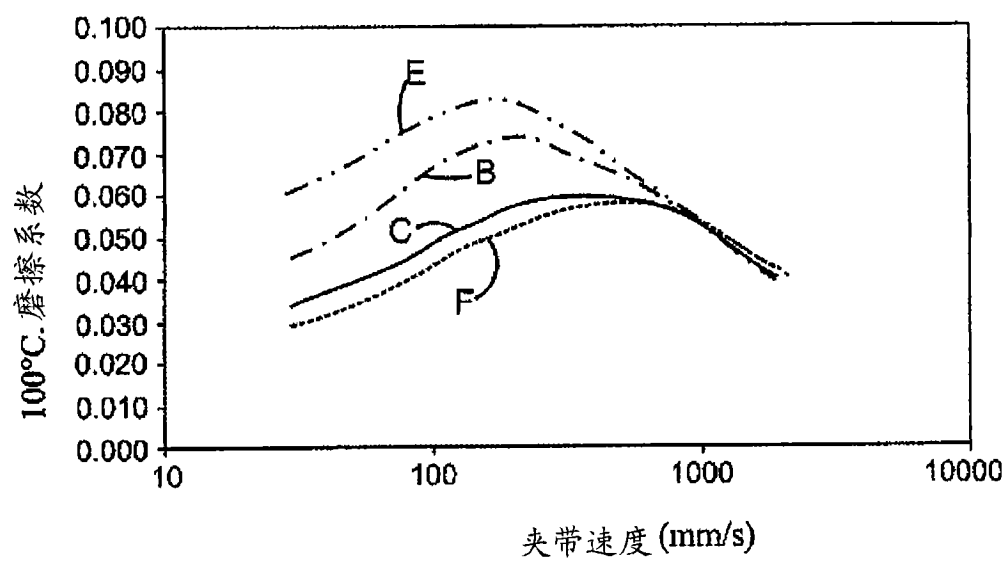


图 3

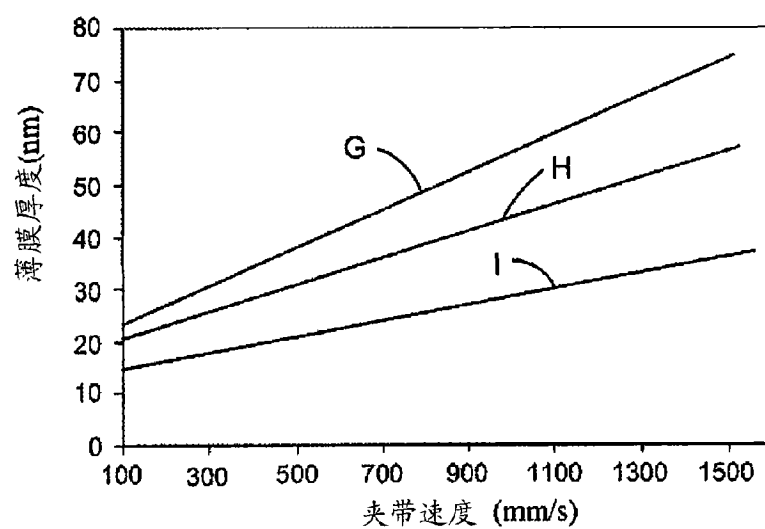


图 4

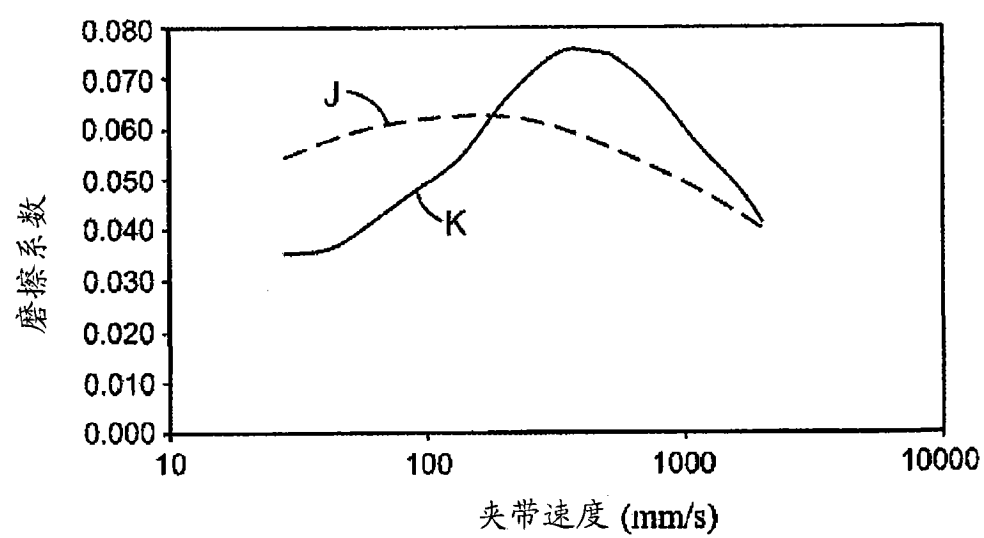


图 5