

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101146898 B

(45) 授权公告日 2012.01.11

(21) 申请号 200680009133.9

(22) 申请日 2006.03.13

(30) 优先权数据

05102226.7 2005.03.21 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.09.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/060644 2006.03.13

(87) PCT申请的公布数据

W02006/100188 EN 2006.09.28

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 M·里博德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C10M 141/10(2006.01)

C10M 169/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 87101001 A, 1988.10.12, 摘要.

US 2002/0016266 A1, 2002.02.07, 说明书第  
1 页右栏第 0014 段 - 第 2 页第 0021 段.

JP 特开 2004-67812 A, 2004.03.04, 说明书  
第 5 页第 0006 段 - 第 7 页第 0013 段.

EP 0903399 A1, 1999.03.24, 说明书第 2 页  
第 0008 段 - 第 8 页第 0056 段.

CN 1176298 A, 1998.03.18, 摘要.

审查员 由元

权利要求书 5 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

在燃机中使用的抗磨损润滑剂组合物

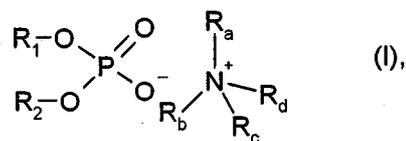
(57) 摘要

本发明涉及一种添加剂组合物,其包括基本上由以下物质组成的添加剂混合物:a)至少一种磷酸酯铵;b)至少一种硫代磷酸酯;和c)至少一种二硫代磷酸衍生物;结合含有硫的油添加剂;以及一种减少燃机,例如火花点火或柴油发动机引擎磨损的方法。

1. 一种在燃机中使用的润滑剂组合物,其包括:

A) 基本上由以下物质组成的添加剂混合物:

a) 至少一种下式的磷酸酯铵

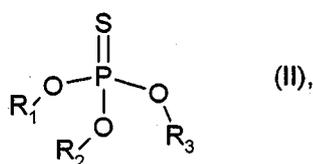


其中

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  之一表示氢并且另一个表示  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烃基;或

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  均表示  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烃基;和  $\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c$  和  $\text{R}_d$  各自独立地表示氢或  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  烃基;

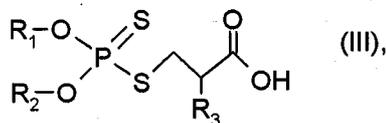
b) 至少一种下式的硫代磷酸酯



其中

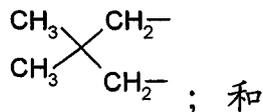
$\text{R}_1, \text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  表示  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  烃基;和

c) 至少一种选自下式 (III) 的 3-二硫代磷酰基丙酸和下式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐的二硫代磷酸衍生物,

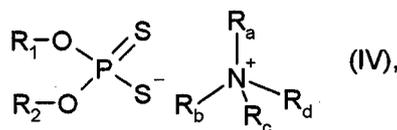


其中

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自独立地表示  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$  烷基,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  环烷基,  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  双环烷基甲基,  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  三环烷基甲基, 苯基或  $\text{C}_7\text{-C}_{24}$  烷基苯基;或  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  一起表示基团:

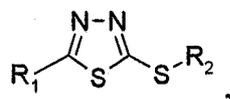


$\text{R}_3$  表示氢或者甲基,

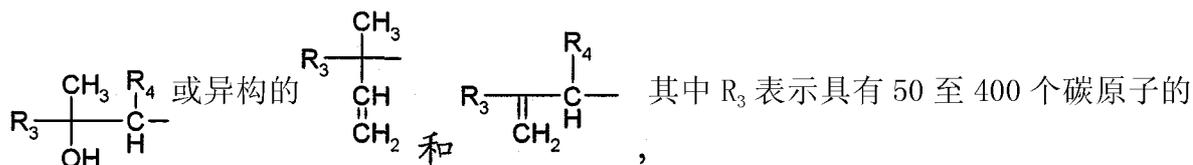


其中  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  定义如式 (III) 和  $\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c$  和  $\text{R}_d$  各自独立地表示氢或者  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  烃基;

B) 至少一种含硫的油添加剂,其中所述含硫的油添加剂 B) 是下式的多烷基化 1,3,4-噻二唑化合物:



其中  $R_1$  表示羟基, 氨基, 巯基, 烷硫基, 2-羟基烷硫基或  $R_2-S$  基团并且  $R_2$  表示由以下部分结构式表示的聚烯烃残基:



烷基并且  $R_4$  表示氢或甲基;

C) 常规曲轴箱油添加剂; 和

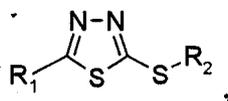
D) 润滑粘度的低硫油;

条件是该组合中硫的总量小于 0.3 重量% 并且磷含量小于 0.08% 重量。

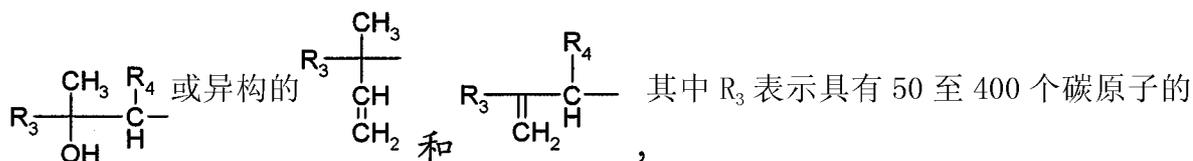
2. 一种在燃机中使用的润滑剂组合物, 其包括:

A) 添加剂混合物;

B) 至少一种含硫的油添加剂, 其中所述含硫的油添加剂 B) 是下式的多烷基化 1,3,4-噻二唑化合物:



其中  $R_1$  表示羟基, 氨基, 巯基, 烷硫基, 2-羟基烷硫基或  $R_2-S$  基团并且  $R_2$  表示由以下部分结构式表示的聚烯烃残基:



烷基并且  $R_4$  表示氢或甲基;

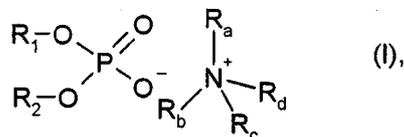
C) 常规曲轴箱油添加剂; 和

D) 润滑粘度的低硫油;

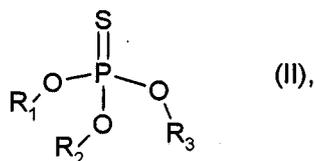
条件是该组合中硫的总量小于 0.3 重量% 并且磷含量小于 0.08% 重量,

其中所述添加剂混合物 A) 基本上由以下物质组成:

a) 至少一种式 (I) 的磷酸酯铵, 其中  $R_1$  和  $R_2$  之一表示氢并且另一个表示  $C_3-C_{18}$  烷基; 或  $R_1$  和  $R_2$  均表示  $C_3-C_{18}$  烷基; 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_6-C_{20}$  烷基;

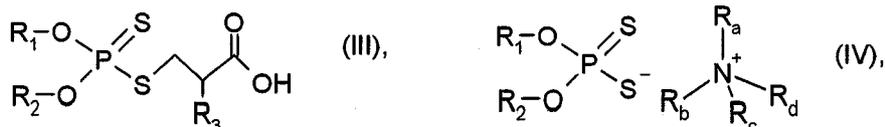


b) 至少一种式 (II) 的硫代磷酸酯, 其中  $R_1, R_2$  和  $R_3$  各自独立地表示苯基或  $C_7-C_{24}$  烷基苯基; 和



c) 至少一种选自以下的二硫代磷酸衍生物: 式 (III) 的 3-二硫代磷酰基丙酸, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3-C_{18}$  烷基和  $R_3$  表示氢或甲基, 和式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示

C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 烷基和 R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 和 R<sub>d</sub> 各自独立地表示氢或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 烷基,

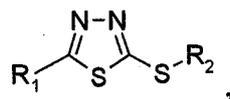


3. 一种在燃机中使用的润滑剂组合物,其包括:

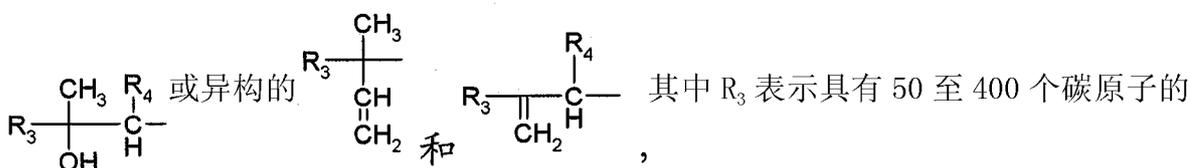
A) 添加剂混合物;

B) 至少一种含硫的油添加剂,其中所述含硫的油添加剂 B) 是下式的多烷基化 1,3,

4- 噻二唑化合物:



其中 R<sub>1</sub> 表示羟基,氨基,巯基,烷硫基,2- 羟基烷硫基或 R<sub>2</sub>-S 基团并且 R<sub>2</sub> 表示由以下部分结构式表示的聚烯烃残基:



烷基并且 R<sub>4</sub> 表示氢或甲基;

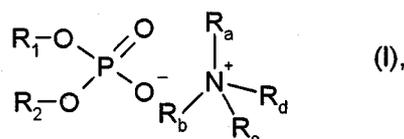
C) 常规曲轴箱油添加剂;和

D) 润滑粘度的低硫油;

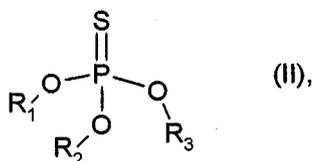
条件是该组合物中硫的总量小于 0.3 重量%并且磷含量小于 0.08%重量,

其中所述添加剂混合物 A) 基本上由以下物质组成:

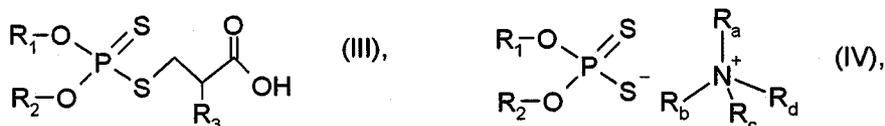
a) 至少一种式 (I) 的磷酸酯铵,其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 之一表示氢并且另一个表示 C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> 烷基;或 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 均表示 C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> 烷基;和 R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 和 R<sub>d</sub> 各自独立地表示氢或 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 烷基;



b) 至少一种式 (II) 的硫代磷酸酯,其中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地表示苯基或 (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> 烷基)<sub>1-3</sub> 苯基;和



c) 至少一种选自以下的二硫代磷酸衍生物:式 (III) 的 3- 二硫代磷酸基丙酸,其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 表示 2- 甲基丙基和 R<sub>3</sub> 表示甲基,和式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐,其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 表示异丙基和 R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 和 R<sub>d</sub> 各自独立地表示氢或 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 烷基,





6. 根据权利要求 1-4 任一项的润滑剂组合物,其中组合物中硫的总量小于 0.2%重量。
7. 一种减少燃机磨损的方法,包括将根据权利要求 1-4 任一项的润滑剂组合物加到引擎,其中该组合物中硫的总量小于 0.3%重量并且磷总量小于 0.08%重量。

## 在燃机中使用的抗磨损润滑剂组合物

[0001] 本发明涉及一种在燃机中使用的润滑剂组合物,添加剂组合物,其包括基本上由以下物质组成的添加剂混合物:

[0002] a) 至少一种磷酸酯铵;

[0003] b) 至少一种硫代磷酸酯;和

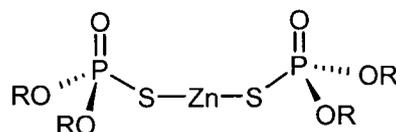
[0004] c) 至少一种二硫代磷酸衍生物。

[0005] 将该混合物与含有硫的油添加剂混合。本发明还涉及减少燃机磨损的方法。

[0006] 已知添加剂可改善润滑剂,例如矿物油或合成或半合成油的性能。特别地非常需要添加剂以减少氧化性降解产物的形成并促使润滑剂具有长的保存期和高度的稳定性。

[0007] 二烷基 -/ 二芳基二硫代磷酸锌 (ZnDTP)

[0008]



[0009] 是首选的添加剂。除了优良的抗磨和超极压特性外, ZnDTP 还是有效的抗氧剂并且甚至是金属减活剂。这些多功能特性使它们成为最广泛分布的经济有效的添加剂组,现在它们在发动机油、减震器油和液压液中使用量巨大,参照 Ullmann' s Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Lubricants and Lubrication, Wiley-VCH Verlag, DOI :10.1002/14356007.a15\_423, Article Online Posting Date :January 15, 2002, 和 C. G. A. von Eberan-Eberhorst, R. S. Hexter, A. C. Clark, B. O' Connor, R. H. Walsh, Aschegebende Extreme-Pressure-und Verschleißschutz-Additive, in: W. J. Bartz (ed.) :Additive für Schmierstoffe, Expert Verlag, 1994, pp. 53-83。

[0010] 欧盟 (EC)、美国和其他国家的环境政府机构发布了各种规章,要求对由自点火 (柴油 (Diesel) 发动机引擎) 或火花点火 (Otto 发动机引擎) 运转的燃烧发动机引擎排出的排烟的组成进行严格的限制。由于目前这些排烟不符合环境规章,因此需要安装排烟后处理装置。

[0011] 这些装置由用于催化剂的多孔膜 (微粒捕集器 (particulate trap)) 或多孔载体组成,燃烧过程所产生的不合需要的灰颗粒形式的副产物的沉淀会使其劣化。特别地,通过与固体磷化合物以及酸性硫化合物的相互作用使固体催化剂的活性降低。这些副产物一般分类为灰,部分地由发动机燃料和油中存在的润滑剂添加剂的存在而产生。

[0012] 为了将润滑剂添加剂的负面影响减小到最低程度,研制了通常称作低 SAPS (硫酸化灰分,磷和硫) 的机油,例如 Shigeki Takeshima, Nippon Corp., Development 和耐久的用于客车的低 SAPS 柴油机油 (JSAE Paper No. 20045277)。

[0013] 在最近研制的润滑剂组合物中有减少由清洁剂、磷添加剂和 ZnDTP 产生的灰量的趋势。因此本发明的目标是提供基本上不含金属的低硫和低磷含量的添加剂或添加剂组合,其针对至今使用的二烷基二硫代磷酸锌的良好抗氧化性和磨损保护性。

[0014] U. S 专利说明书 5 531 911 描述了不合锌的包括含磷和含硫添加剂组分的液压

液。一种组分是硫代磷酸三苯酯型的硫代磷酸酯 (IRGALUBE TPPT)。将该组分与 IRGALUBE63 型的二硫代磷酸酯和其他任选的油添加剂组分,例如磺酸铵组合。

[0015] WO 02/053687 公开了一种润滑油组合物,其包括  $\beta$ -二硫代磷酸化丙酸 (A), 3-(0,0-二异丙基二硫代磷酰)-2-甲基丙酸,三芳基 (Irgalube<sup>®</sup> 353),磷酸三芳基酯 (B) 和包括矿物油和 / 或合成油的基础油。

[0016] EP-A-903 399 公开了液压液组合物,其包括硫代磷酸酯和二硫代磷酸酯或磷酸硫代酯和源于多元醇偏酯、胺和环氧化物的油添加剂。

[0017] 令人惊奇地发现基本上由以下物质组成的添加剂混合物:

[0018] a) 至少一种磷酸酯铵;

[0019] b) 至少一种硫代磷酸酯;和

[0020] c) 至少一种二硫代磷酸衍生物,结合额外的含硫油添加剂;

[0021] 特别适合于制备具有低金属含量并达到低硫和低磷含量要求的润滑剂组合物。

[0022] 本发明涉及一种在燃机中使用的润滑剂组合物,其包括:

[0023] A) 基本上由以下物质组成的添加剂混合物:

[0024] a) 至少一种磷酸酯铵;

[0025] b) 至少一种硫代磷酸酯;和

[0026] c) 至少一种二硫代磷酸衍生物;

[0027] B) 至少一种另外的含硫的油添加剂;

[0028] C) 常规曲轴箱油添加剂 (Customary crank case oil additives);

[0029] 和

[0030] D) 润滑粘度的低硫油;

[0031] 条件是组合物中硫的总量小于 0.3 重量%。

[0032] 含有如上所述添加剂混合物的组合物与含有 ZNDTP 的相应组合物相比特征在于具有优良的性能。这可以通过各种通常被接受的测试,例如 C&T PVW5106 (由 VW (VAG) 研制) 和加压差式扫描量热法 (PDSC) 来证明。

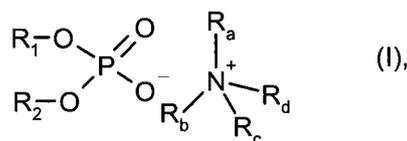
[0033] 根据本发明的组合物特别适合在内燃机,例如火花点火内燃机 (普遍称为 Otto 发动机引擎) 或自点火内燃机 (普遍称为柴油 (Diesel) 发动机引擎) 中用作具有极好抗氧化性能的的润滑剂。

[0034] 该组合物特别是适合作为发动机油,符合 API (American Petroleum Institute: 1120L Str. NW, Washington DC, USA) 的分类, S- 和 C- 类 (例如在 ASTM D4485 所述, SM, CE), 由 ILSAC (International Lubricant Standardization and Approval Committee, AFI 公布) 定义的 GF- 类, 和由 ACEA (European Automobile Manufacturers Association, Rue du Noyer 211, B-1000 Bruxelles BE) 发布的 A, B, C 和 E 规格。

[0035] 本发明的一个优选的实施方式涉及一种润滑剂组合物,其中添加剂混合物 A) 基本上由以下物质组成:

[0036] a) 至少一种下式的磷酸酯铵

[0037]



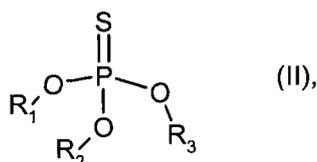
[0038] 其中

[0039]  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  之一表示氢并且另一个表示  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烃基 ;或

[0040]  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  均表示  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烃基 ;和  $\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c$  和  $\text{R}_d$  各自独立地表示氢或  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  烃基 ;

[0041] b) 至少一种下式的硫代磷酸酯

[0042]

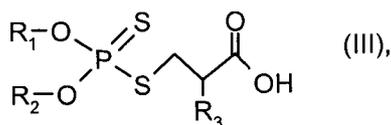


[0043] 其中

[0044]  $\text{R}_1, \text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  表示  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  烃基 ;和

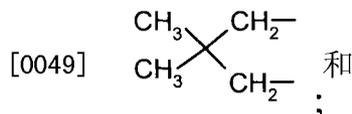
[0045] c) 至少一种选自下式 (III) 的 3-二硫代磷酰基丙酸和下式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐的二硫代磷酸衍生物,

[0046]



[0047] 其中

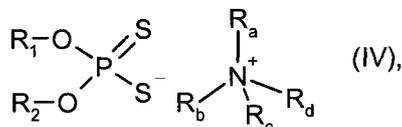
[0048]  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自独立地表示  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$  烷基,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  环烷基,  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  双环烷基甲基,  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  三环烷基甲基, 苯基或  $\text{C}_7\text{-C}_{24}$  烷基苯基 ;或  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  一起表示基团 :



[0050]  $\text{R}_3$  表示氢或者甲基,

[0051] 和

[0052]



[0053] 其中  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  定义如式 (III) 和  $\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c$  和  $\text{R}_d$  各自独立地表示氢或者  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  烃基。

[0054] 本发明的一个特别优选的实施方式涉及一种润滑剂组合物, 其中添加剂混合物 A) 基本上由以下物质组成 :

[0055] a) 至少一种式 (I) 的磷酸酯铵, 其中  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  之一表示氢并且另一个表示  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$  烷基 ;或  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  均表示  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$  烷基 ;和  $\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c$  和  $\text{R}_d$  各自独立地表示氢或  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  烷基 ;

[0056] b) 至少一种式 (II) 的硫代磷酸酯, 其中  $\text{R}_1, \text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  各自独立地表示苯基或  $\text{C}_7\text{-C}_{24}$  烷基苯基 ;和

[0057] c) 至少一种选自以下的二硫代磷酸衍生物 :式 (III) 的 3-二硫代磷酰基丙酸, 其

中  $R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3-C_{18}$  烷基和  $R_3$  表示氢或甲基, 和式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3-C_{18}$  烷基和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_6-C_{20}$  烷基。

[0058] 本发明的一个高度优选的实施方案涉及一种润滑剂组合物, 其中添加剂混合物 A) 基本上由以下物质组成

[0059] a) 至少一种式 (I) 的磷酸酯铵, 其中  $R_1$  和  $R_2$  之一表示氢并且另一个表示  $C_3-C_9$  烷基; 或  $R_1$  和  $R_2$  均表示  $C_3-C_9$  烷基; 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_{12}-C_{20}$  烷基;

[0060] b) 至少一种式 (II) 的硫代磷酸酯, 其中  $R_1, R_2$  和  $R_3$  各自独立地表示苯基或  $(C_1-C_9 \text{ 烷基})_{1-3}$  苯基; 和

[0061] c) 至少一种选自以下的二硫代磷酸衍生物: 式 (III) 的 3-二硫代磷酰基丙酸, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示 2-甲基丙基和  $R_3$  表示甲基, 和式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示异丙基和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_{12}-C_{20}$  烷基。

[0062] 本发明的一个高度优选的实施方案涉及一种润滑剂组合物, 其中添加剂混合物 A) 基本上由以下物质组成

[0063] a) 至少一种式 (I) 的磷酸酯铵, 其中  $R_1$  和  $R_2$  之一表示氢并且另一个表示  $C_3-C_9$  烷基; 或  $R_1$  和  $R_2$  均表示  $C_3-C_9$  烷基; 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_{12}-C_{20}$  烷基;

[0064] b) 至少一种式 (II) 的硫代磷酸酯, 其中

[0065]  $R_1, R_2$  和  $R_3$  表示苯基; 或

[0066]  $R_1, R_2$  和  $R_3$  之一表示苯基并且  $R_1, R_2$  和  $R_3$  中的两个表示  $(C_1-C_9 \text{ 烷基})_{1-3}$  苯基; 或

[0067]  $R_1, R_2$  和  $R_3$  中的两个表示苯基并且  $R_1, R_2$  和  $R_3$  之一表示  $(C_1-C_9 \text{ 烷基})_{1-3}$  苯基; 或

[0068]  $R_1, R_2$  和  $R_3$  表示  $(C_1-C_9 \text{ 烷基})_{1-3}$  苯基; 和

[0069] c) 至少一种 3-二硫代磷酰基丙酸 (III), 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示 2-甲基丙基和  $R_3$  表示甲基。

[0070] 组分 A

[0071] 在组分 A) 中存在的添加剂混合物由三种不同的磷酸酯 / 盐、硫代磷酸酯 / 盐和二硫代磷酸酯 / 盐添加剂组成。

[0072] 混合物的磷酸酯 / 盐组分 a) 是一种例如上文式 (I) 所表示的磷酸酯铵, 其中  $R_1$  和  $R_2$  之一表示氢并且另一个表示  $C_1-C_{20}$  烃基; 或  $R_1$  和  $R_2$  均表示  $C_1-C_{20}$  烃基; 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_6-C_{20}$  烃基。

[0073] 根据一个优选的实施方案,  $R_1$  和  $R_2$  之一表示氢并且另一个表示  $C_3-C_{18}$  烷基; 或  $R_1$  和  $R_2$  均表示  $C_3-C_{18}$  烷基; 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_6-C_{20}$  烷基。

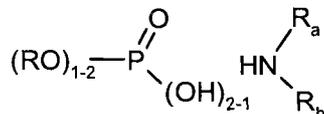
[0074] 根据一个特别优选的实施方案, 其中  $R_1$  和  $R_2$  之一表示氢并且另一个表示  $C_3-C_9$  烷基; 或  $R_1$  和  $R_2$  均表示  $C_3-C_9$  烷基; 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_{12}-C_{20}$  烷基。

[0075]  $C_1-C_{20}$  烃基  $R_1$  和  $R_2$  优选是  $C_1-C_{20}$  烷基, 例如甲基, 乙基或直链或支链的  $C_3-C_{30}$  烷基, 例如正丙基, 异丙基, 正, 异, 或叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 2-乙基丁基, 正己基, 1-甲基戊基, 1,3-二甲基丁基, 正庚基, 异庚基, 正辛基, 1,4,4-三甲基-2-戊基, 3,4-, 3,5-或 4,5-二甲基-1-己基, 3-或 5-甲基-1-庚基, 1,1,3,3-四甲基丁基, 2-乙基己基, 由异丁烯二聚体获得的支链辛基, 正壬基, 1,1,3-三甲基己基, 由三聚丙烯三聚体获得的支链壬基, 1-甲基十一烷基, 2-正丁基-正辛基, 由异丁烯三聚体或丙烯四聚体获得的支链十二烷基, 由丙烯五聚体获得的支链十五烷基, 2-正己基-正癸基或 2-正辛基-正十二烷基。

[0076]  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  和  $R_d$  被定义为  $C_6$ - $C_{20}$  烷基, 具有与上定义的  $R_1$  和  $R_2$  相同的含义, 为具有 6-20 个碳原子的烷基。

[0077] 式 (I) 所表示的磷酸酯铵是已知化合物并且可通过已知的方法进行制备。很多是可以商购获得的, 例如产品 Irgalube  $\text{\textcircled{R}}$  (Ciba SpecialtyChemicals AG 的商标) 349:

[0078]



[0079] 其中 R 表示  $C_3$ - $C_{18}$  烷基和  $R_a$  和  $R_b$  表示  $C_6$ - $C_{20}$  烷基, 例如名称为胺,  $C_{11}$ - $C_{14}$ -支链烷基, 单己基和二己基磷酸酯/盐的产品。

[0080] 在根据本发明的组合物中存在的其他磷酸酯铵可由 RheinchemieRheinau GmbH Mannheim Germany 商购获得, 例如产品 Additin  $\text{\textcircled{R}}$  RC3740, RC3741 或 RC3760 (胺中和的脂肪醇磷酸酯)。

[0081] 添加剂混合物的硫代磷酸酯/盐组分 b) 是一种例如上文式 (II) 的硫代磷酸酯, 其中  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  表示  $C_3$ - $C_{20}$  烃基。

[0082] 根据一个优选的实施方案,  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  各自独立地表示苯基或  $C_7$ - $C_{20}$  烷基苯基。

[0083] 根据一个特别优选的实施方案,  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  各自独立地表示苯基或  $(C_1$ - $C_9$  烷基) $_{1-3}$  苯基。

[0084] 根据一个高度优选的实施方案,  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  各自独立地表示  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  表示苯基; 或

[0085]  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  之一表示苯基并且  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  其二表示  $(C_1$ - $C_9$  烷基) $_{1-3}$  苯基; 或

[0086]  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  中的两个表示苯基并且  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  之一表示  $(C_1$ - $C_9$  烷基) $_{1-3}$  苯基; 或

[0087]  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  表示  $(C_1$ - $C_9$  烷基) $_{1-3}$  苯基。

[0088]  $C_3$ - $C_{20}$  烃基  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  优选是  $C_3$ - $C_{20}$  烷基,  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基,  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基- $C_1$ - $C_4$  烷基, 苯基,  $C_7$ - $C_{20}$  烷基苯基,  $C_7$ - $C_{20}$  烷氧基苯基, 萘基和  $C_7$ - $C_9$  苯基烷基。

[0089]  $C_3$ - $C_{20}$  烷基是例如正壬基, 1, 1, 3-三甲基己基, 正癸基, 正十一烷基, 正十二烷基, 1-甲基十一烷基, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十五烷基, 正十六烷基, 正十七烷基和正十八烷基。 $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  尤其优选的基是异丙基。 $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  含义可以相同或不同。

[0090] 式 II 的硫代磷酸酯是已知的, 例如来自 U. S. 专利说明书 5, 531, 911。其中很多是可商购获得的。

[0091]  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基是例如环戊基或环己基。 $C_5$ - $C_{12}$  环烷基- $C_1$ - $C_4$  烷基是例如环戊基甲基, 2-环戊基乙基, 环己基甲基或 2-环己基乙基。

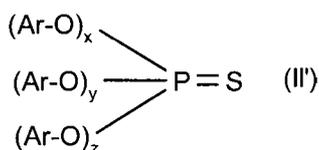
[0092]  $C_7$ - $C_{20}$  烷基苯基是例如被一至三个如上文所述  $C_1$ - $C_4$  烷基或一个或两个  $C_1$ - $C_6$  烷基或一个  $C_1$ - $C_{12}$  烷基取代的苯基。

[0093]  $C_7$ - $C_{20}$  烷氧基苯基是例如被一至三个  $C_1$ - $C_4$  烷氧基, 尤其是甲氧基或乙氧基, 或一个或两个  $C_1$ - $C_6$  烷氧基或一个  $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基取代的苯基, 这些基与在上文提及的烷基类似。

[0094]  $C_7$ - $C_9$  苯基烷基是例如苯甲基, 1-苯基-1-乙基或 2-苯基-1-乙基。

[0095] 在本发明一个优选的实施方案中, 组分 b) 由下式的硫代磷酸酯的混合物组成:

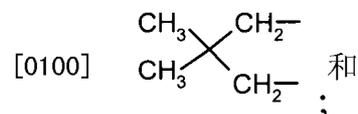
[0096]



[0097] 其中  $x$  是 0 至 2.7,  $y$  是  $3-(x+z)$ ,  $z$  是 0 至  $3-(x+y)$  和  $x+y+z = 3$ , 并且 Ar 是如上定义的苯基,  $C_7-C_{18}$  烷基苯基,  $C_7-C_{18}$  烷氧基苯基, 萘基或  $C_7-C_9$  苯基烷基。这些硫代磷酸酯的制备描述于 EP-A-368803。优选的式 I' 的硫代磷酸酯是 IRGALUBE211 型三芳基硫代磷酸酯混合物, 包括物质例如, 正癸基苯基 - 正壬基苯基 - 苯基 - 硫代磷酸酯, *o*-叔丁基苯基 - *o*-异丙基苯基 - 苯基硫代磷酸酯, 或正己基苯基 - 苯基硫代磷酸酯的混合物。

[0098] 在一个进一步优选的实施方案中, 组分 b) 由三苯基硫代磷酸酯型 (IRGALUBE TPPT) 的硫代磷酸酯组成, 例如 0, 0, 0-三(2(或4)-*C*<sub>9-10</sub>-异烷基苯基)硫代磷酸酯。

[0099] 添加剂混合物的二硫代磷酸盐/酯组分 c) 是式 (III) 或 (IV) 的二硫代磷酸衍生物。在化合物 (III) 中,  $R_1$  和  $R_2$  各自独立地表示  $C_3-C_{18}$  烷基,  $C_5-C_{12}$  环烷基,  $C_9-C_{10}$  双环甲基,  $C_9-C_{10}$  三环烷基甲基, 苯基或  $C_7-C_{24}$  烷基苯基; 或  $R_1$  和  $R_2$  一起表示基团:



[0101]  $R_3$  表示氢或者甲基, 优选氢。

[0102]  $R_1$  和  $R_2$  定义为  $C_3-C_{18}$  烷基, 优选为异丙基, 异丁基或 2-乙基己基。其他基团包括正丙基, 正或叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 2-乙基丁基, 正己基, 1-甲基戊基, 1, 3-二甲基丁基, 正庚基, 异庚基, 正辛基, 1, 4, 4-三甲基-2-戊基, 3, 4-, 3, 5-或 4, 5-二甲基-1-己基, 3-或 5-甲基-1-庚基, 1, 1, 3, 3-四甲基丁基, 由异丁烯二聚体获得的支链辛基, 正壬基, 1, 1, 3-三甲基己基, 由三聚丙烯三聚体获得的支链壬基。

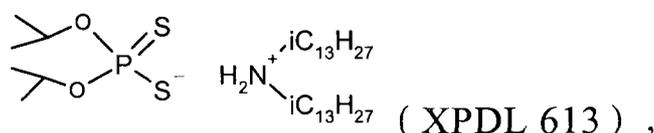
[0103] U. S. 专利说明书 5, 922, 657 中具体指明了基团  $C_5-C_{12}$  环烷基,  $C_9-C_{10}$  双环烷基甲基,  $C_9-C_{10}$  三环烷基甲基,  $C_7-C_{24}$  烷基苯基。

[0104] 化合物 (III) 是已知的, 例如来自 U. S. 5, 922, 657。

[0105] 在式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐中, 其中  $R_1$  和  $R_2$  定义如式 (III) 和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或者  $C_6-C_{20}$  烃基。  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  被定义为  $C_6-C_{20}$  烷基, 具有与上定义的式 (I) 磷酸铵的  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  相同的含义, 为具有 6-20 个碳原子的烷基。

[0106] 一个特别优选的实施方案涉及下式的二硫代磷酸铵盐:

[0107]



[0108] 例如 0, 0-二异丙基氢二硫代磷酸盐烷基胺。

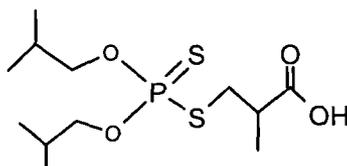
[0109] 根据一个特别优选的实施方案, 二硫代磷酸衍生物选自 (III) 的 3-二硫代磷酸基丙酸, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3-C_{18}$  烷基和  $R_3$  表示氢或甲基, 和式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3-C_{18}$  烷基和  $R_a, R_b, R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_6-C_{20}$  烷基。

[0110] 根据一个高度优选的实施方案, 二硫代磷酸衍生物选自 (III) 的 3-二硫代磷酸基丙酸, 其中  $R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3-C_{18}$  烷基和  $R_3$  表示氢或甲基, 和式 (IV) 的二硫代磷酸铵盐, 其中

$R_1$  和  $R_2$  表示  $C_3$ - $C_{18}$  烷基和  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  和  $R_d$  各自独立地表示氢或  $C_6$ - $C_{20}$  烷基。

[0111] 一个高度优选的实施方案涉及 3-二硫代磷酰基-2-甲基丙酸 (III), 例如 3-[[双(2-甲基丙氧基)硫磷基]硫代]-2-甲基丙酸:

[0112]



[0113] 该化合物可商购获得并以商品名 IRGALUBE353 销售。

[0114] 在本发明的一个优选实施方案中, 所定义的添加剂混合物中组分 a), b) 和 c) 的磷含量基于组合物计小于 800ppm。在一个尤其优选的实施方案中, 磷含量为 400 至 800ppm, 尤其是 300 至 700ppm。组分 b) 与组分 c) 的重量比例可以大约在 10 : 10 : 80 和 80 : 10 : 10 至 10 : 80 : 10% 重量的范围内变化。

[0115] 虽然组合物中组分 A) 的含量不是关键, 但是优选的组合物中组分 A) 的总含量范围以组合物的总重量计为介于 1.0 和 0.001, 优选 0.1 和 0.01% 重量, 或者优选介于 0.01 和 0.1%, 以组合物中总的磷含量表达。

[0116] 组分 B

[0117] 根据本发明的润滑剂组合物, 适合在燃机中使用, 其包括如上所定义的组分 A), 其中存在的添加剂混合物基本上由以下物质组成

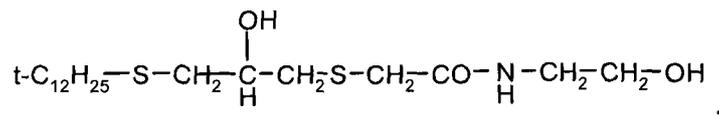
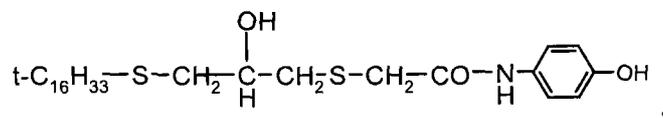
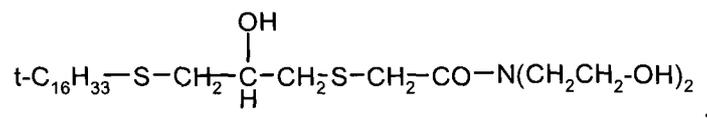
[0118] a) 至少一种磷酸酯铵;

[0119] b) 至少一种硫代磷酸酯; 和

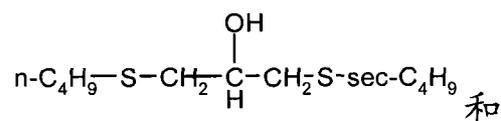
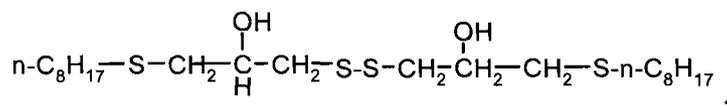
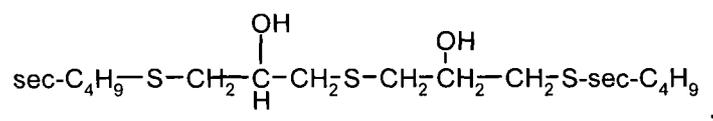
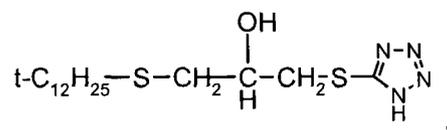
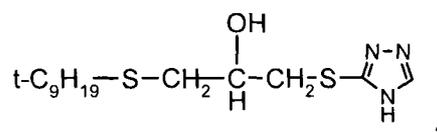
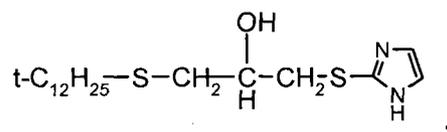
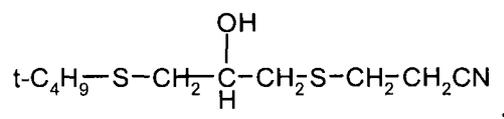
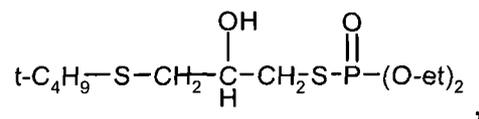
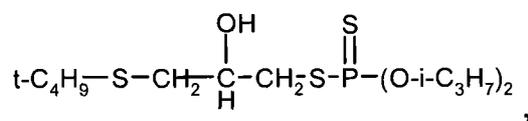
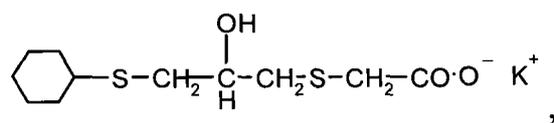
[0120] c) 至少一种二硫代磷酸衍生物。

[0121] 将该添加剂混合物与至少一种另外的含硫的油添加剂组合。各种含硫油添加剂均适合。优选的是选自以下的二硫代缩水甘油醚:

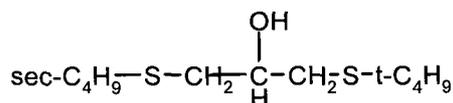
[0122]



[0123]

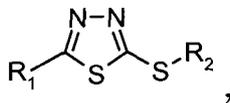


[0124]

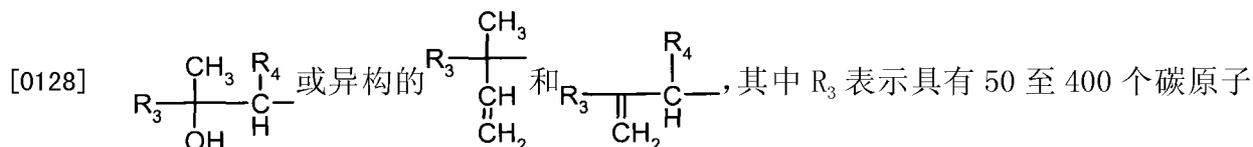


[0125] 这些化合物是已知的。在已公布的欧洲专利申请 0166696 中对这些化合物的制备进行了描述。根据另一个实施方案,另外的含有硫的油添加剂 B) 是下式的多烷基化 1,3,4-噻二唑化合物

[0126]



[0127] 其中 R<sub>1</sub> 表示羟基,氨基,巯基,烷硫基,2-羟基烷硫基或 R<sub>2</sub>-S 基团并且 R<sub>2</sub> 表示由以下部分式表示的聚烯烃残基:



的烷基并且 R<sub>4</sub> 表示氢或甲基。

[0129] 以上所述的多烷基化 1,3,4-噻二唑化合物是已知化合物。在已公布的欧洲专利申请 0406517 中对其制备进行了描述。

[0130] 特别优选的化合物是 C9-烷基二硫代噻二唑,其可以商品名 Hitec® 4313 商购获得。

[0131] 由各政府机构发布的环境规章规定组合物中硫的总量小于 0.3%, 优选小于 0.2% 重量。将以上所述添加剂组合加入到硫含量小于 0.10%, 优选小于 0.05% 和特别是小于 0.01% 重量的燃料。

[0132] 组分 C

[0133] 本发明组合物除组分 A) 和 B) 外包括至少一种额外惯用的油添加剂。这样添加剂包括另外的抗氧化剂,金属减活剂,抑锈剂,粘度指数改善剂,倾点抑制剂,分散剂,洗涤剂,另外的极压添加剂,和抗磨添加剂。这样的添加剂分别以惯用量加入,在所有情况下用量范围为大约 0.01-10.0%, 优选 0.1-1.0% 重量。以下给出进一步的添加剂的实例:

[0134] 1. 苯酚/胺抗氧化剂

[0135] 1.1 烷基化一元酚: 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2-丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α-甲基环己基)-4,6-二甲基-苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,直链壬基苯酚或在侧链中支化的壬基苯酚,例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)苯酚及其混合物

[0136] 1.2 烷硫基甲基苯酚: 2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷硫基甲基-4-壬基苯酚

[0137] 1.3 氢醌和烷基化氢醌: 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚, 2,5-二-叔丁基氢醌,

2,5-二-叔戊基氢醌,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二-叔丁基氢醌,2,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚,3,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚,硬脂酸 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基酯、己二酸二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)酯;

[0138] 1.4 生育酚: $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、或  $\delta$ -生育酚及其混合物(维生素 E)

[0139] 1.5 羟基化硫代二苯基醚:2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代-双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代-双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代-双(3,6-二-仲戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)-二硫化物;

[0140] 1.6 亚烷基双酚:2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)-苯酚]、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基-双(4,6-二-叔丁基-苯酚)、2,2'-亚乙基-双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基-双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]酯、1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷或1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷

[0141] 1.7 O-、N-和 S-苄基化合物:3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基-巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基-巯基乙酸酯、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚、异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-巯基乙酸酯

[0142] 1.8 羟基苄基化丙二酸酯:2,2-双(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二-十八烷基酯、2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二-十八烷基酯、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双十二烷基巯基乙基酯、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-酯

[0143] 1.9 芳族羟基苄基化合物:1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚

[0144] 1.10 三嗪化合物:2,4-双-辛基巯基-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三-(3,5-二-叔

丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯

[0145] 1.11 酰基氨基苯酚:4-羟基月桂酸苯胺、4-羟基硬脂酸苯胺、N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-氨基甲酸辛酯

[0146] 1.12  $\beta$ -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸的酯:与一元醇或多元醇的酯,所述醇是例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基-丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷

[0147] 1.13  $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸的酯:与多元醇的酯,所述醇是例如1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基-丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷

[0148] 1.14  $\beta$ -(3,5-二环己基-4-羟基苄基)丙酸的酯:与一元醇或多元醇的酯,所述醇是例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷

[0149] 1.15  $\beta$ -3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基乙酸的酯:与一元醇或多元醇的酯,所述醇是例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷

[0150] 1.16  $\beta$ -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸的酰胺:N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)卅。

[0151] 1.17 抗坏血酸(维生素C)

[0152] 1.18 胺类抗氧化剂:N,N'-二-异丙基-对苯二胺、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苄基-对苯二胺、N,N'-二(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苄基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苄基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苄基-对苯二胺、N-环己基-N'-苄基-对苯二胺、4-(对甲苯磺酰氨基)-二苄基胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、二苄基胺、N-烯丙基二苄基胺、4-异丙氧基二苄基胺、4-正丁基-氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、二(4-甲氧基苄基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基-甲基苯酚、2,4'-二氨基二

苯基甲烷、4,4' - 二氨基二苯基甲烷、N, N', N' - 四 - 甲基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷、1,2- 二 [(2- 甲基苯基) 氨基] 乙烷、1,2- 二 (苯基氨基) 丙烷、(邻甲苯基) 双胍、二 [4-(1', 3' - 二甲基丁基) 苯基] 胺、叔辛基化 N- 苯基 -1- 萘基胺、一和二烷基化叔丁基 / 叔辛基二苯基 - 胺的混合物、一和二烷基化壬基二苯基胺的混合物、一和二烷基化十二烷基二苯基胺的混合物、一和二烷基化异丙基 / 异己基 - 二苯基胺的混合物、一和二烷基化叔丁基二苯基胺的混合物、2,3- 二氢 -3,3- 二甲基 -4H-1,4- 苯并噻嗪、吩噻嗪、一和二烷基化叔丁基 / 叔辛基吩噻嗪的混合物、一和二烷基化叔丁基 / 叔辛基吩噻嗪的混合物、N- 烯丙基吩噻嗪、N, N, N', N' - 四苯基 -1,4- 二氨基丁 -2- 烯、N, N- 双 (2,2,6,6- 四 - 甲基哌啶 -4- 基 - 六亚甲基二胺、癸二酸双 (2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 基) 酯、2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 酮、2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 醇

### [0153] 2. 另外的抗氧化剂

[0154] 2.1 脂族或芳族亚磷酸酯 / 盐、硫代丙酸酯或硫代二乙酸酯或二硫代氨基甲酸的盐、2,2,12,12- 四甲基 -5,9- 二羟基 -3,7,11- 三硫杂十三烷和 2,2,15,15- 四甲基 -5,12- 二羟基 -3,7,10,14- 四硫杂十六烷。

[0155] 2.2 含硫的杂环化合物: 2- 巯基苯并噻唑、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑、2,5- 二巯基苯并噻唑及其衍生物; 3,5- 双 [二 (2- 乙基己基) 氨基甲基] -1,3,4- 噻二唑啉 (thiadiazolin) -2- 酮

[0156] 2.3 氨基化合物: 亚水杨基 - 亚丙基二胺、水杨基氨基胍及其盐。

### [0157] 3. 抑锈剂

[0158] 3.1 有机酸、其酯、金属盐、胺盐和酸酐: 烷基和链烯基琥珀酸及其与醇、二醇或羟基羧酸的偏酯, 烷基和链烯基琥珀酸的部分酰胺, 4- 壬基 - 丙氧基乙酸, 烷氧基 - 和烷氧基乙氧基羧酸例如十二烷氧基乙酸、十二烷氧基 (乙氧基) 乙酸及其胺盐, 以及 N- 油酰基肌氨酸, 脱水山梨醇单油酸酯, 环烷酸铅, 链烯基琥珀酸酐, 例如十二碳烯基琥珀酸酐, 2-(2- 羧基乙基) -1- 十二烷基 -3- 甲基 - 甘油及其盐, 尤其是其钠盐和三乙醇胺盐

### [0159] 3.2 含氮化合物:

[0160] 3.2.1 叔脂族或脂环族胺以及有机酸和无机酸的胺盐, 例如油性烷基羧酸铵, 以及 1-[N, N- 双 (2- 羟基乙基) 氨基] -3-(4- 壬基苯氧基) 丙 -2- 醇

[0161] 3.2.2 杂环化合物: 例如: 取代的咪唑啉和噁唑啉, 2- 十七烷烯基 -1-(2- 羟基乙基) - 咪唑啉

[0162] 3.2.3 含硫化合物: 二壬基萘磺酸钡、石油磺酸钙、烷硫基取代的脂族羧酸、2- 磺基羧酸的酯及其盐

### [0163] 4. 粘度指数改善剂

[0164] 聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丁烯、烯炔共聚物、苯乙烯 / 丙烯酸酯共聚物、聚醚

### [0165] 5. 倾点抑制剂

[0166] 聚 (甲基) 丙烯酸酯、乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物、烷基聚苯乙烯、富马酸酯共聚物、烷基化萘衍生物。

### [0167] 6. 分散剂 / 表面活性剂

[0168] 琥珀酸酰胺或酰亚胺、聚丁烯基膦酸衍生物, 磺酸和苯酚的碱性镁盐、钙盐和钡盐

## [0169] 7. 极压和抗磨添加剂

[0170] 含有硫和卤素的化合物,例如氯化石蜡,硫化烯烃和植物油(大豆油,菜籽油),烷基或芳基二硫化物和三硫化物,苯并三唑及其衍生物,例如双-(2-乙基己基)-氨基甲基甲苯基三唑,二硫代氨基甲酸酯,例如亚甲基-双-二丁基二硫代氨基甲酸酯,2-巯基苯并噻唑的衍生物,例如1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]-2-巯基-1H-1,3-苯并噻唑,2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的衍生物,例如2,5-双(叔-壬基二硫代)-1,3,4-噻二唑

## [0171] 8. 摩擦系数减少剂的实例

[0172] 猪油、油酸、牛脂、菜籽油、硫化的脂肪、酰胺、胺。在EP-A-0565487中给出了进一步的实施例。

## [0173] 9. 特殊的添加剂

[0174] 乳化剂:石油磺酸盐,胺,例如聚氧乙烯化脂肪族胺,非离子表面活性物质;缓冲剂:例如烷醇胺;抗微生物剂:三嗪,噻唑啉酮,三-硝基甲烷,吗啉,pyridenethiol 钠;加工速率改善剂(processing speedimprover);磺酸钙和磺酸钡。

[0175] 以下给出了作为组分C)添加的额外添加剂混合物的实例:

[0176]

添加剂	质量% 宽范围	质量% 优选范围
无灰分散剂	0.1-20.0	1.0-8.0
金属洗涤剂	0.1-15.0	0.2-9.0
抑锈剂	0.0-5.0	0.0-1.5
金属二氢二价碳基二硫代磷酸盐	0.1-6.0	0.1-4.0
补充抗氧化剂	0.0-5.0	0.01-1.5
倾点抑制剂	0.01-5.0	0.01-1.5
消泡剂	0.0-5.0	0.001-0.15
补充抗磨剂	0.0-0.5	0.0-0.2
摩擦改性剂	0.0-5.0	0.0-1.5
粘度改性剂	0.01-6.0	0.0-4.0
合成和/或矿物基油	余量	余量

[0177] 可将以上提及的添加剂与上文提及的组分A)和B)以本身已知的方式混合。还可以制备浓缩物或所谓的“添加剂包”,可将其稀释至适合预期润滑剂的作用浓度。在一个优选的实施方案中,组分A),B)和C)在室温为液体浓缩物。该浓缩物可通过进一步加入根据组分D)的基础油中而被稀释。

[0178] 组分 D

[0179] 具有润滑粘度的低硫油可用于制备燃烧机油。在低硫油中,总硫含量应当不超过大于 0.3 重量%的上限,所述百分比是相对于组合物总重量计的。

[0180] 合适的燃烧机油是基于例如矿物油、天然油、合成油或其混合物。这些油是已知的,并且是本领域技术人员熟悉的,描述在标准参考书中,例如 Chemistry and Technology of Lubricants ;Mortier, RM. and Orszulik, S. T. (Editors) ;1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-Publishers N. Y. for U. S. , ISBN0-216-92921-0, p. 208 以及以下等等和 269 以及以下等等 ;Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition 1969, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 13, p. 533 以及以下等等 (Hydraulic Fluids) ; Performance Testing of Hydraulic Fluids ;R. Turret and E. P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6 ; Ullmann ' s Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely Revised Edition, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U. S. , Vol. A15, p423 以及以下等等 (lubricants), Vol. A13, p. 165 以及以下等等 (hydraulic fluids)。

[0181] 润滑粘度的基础油优选是矿物油衍生的润滑基础油,其中含有 80% 质量的一种或多种饱和烃组分。可以采用制备矿物油衍生的润滑基础油的各种方法。例如,润滑基础油可以是石蜡油或环烷油,其是这样获得的:将得自原油的常压或真空蒸馏的润滑油馏分进行精炼加工例如脱沥青,溶剂精炼例如用糠醛进行溶剂提取,加氢裂解,溶剂或催化脱蜡,例如溶剂或催化脱蜡,氢化处理,例如加氢裂化或加氢精制,粘土处理,例如通过用酸处理或活化的粘土洗涤,或化学精制例如用苛性钠或硫酸等洗涤。这些方法的组合也可用于制备矿物油衍生的润滑基础油。

[0182] 优选的制备矿物油衍生的润滑基础油的方法由以下技术过程组成,其中以下油之一被用作原料油:

[0183] 1) 由常压蒸馏石蜡原油和 / 或混合原油获得的蒸馏物;

[0184] 2) 石蜡原油和 / 或混合原油的全部真空瓦斯油 (WVGO) ;

[0185] 3) 通过将根据 1) 和 / 或 2) 获得的产品经过温和氢裂解 (MHC) 获得的油;

[0186] 4) 选自根据 1) 至 3) 获得的产品的一种或更多的混合物;

[0187] 5) 根据 1)、2)、3) 或 4) 获得的产品得到的脱沥青油 (DAO) ;

[0188] 6) 将通过根据 5) 获得的产品经过温和氢裂解获得的油;和

[0189] 7) 选自根据 1) 至 6) 获得的油的一种或更多油的混合物。

[0190] 将原料油本身或由其回收的润滑油馏分通过常规的精炼方法,例如以上所述方法进行精炼以获得可用作要求保护的组合物的组分 a) 的润滑油馏分。基础油在组合物中可以作为单独组分存在或以上文提及的两种或更多种基础油的组合存在。

[0191] 通过所谓的气体-液体工艺 (GTL 油) 或任何其他方法由气态原料获得的基础油可用作要求保护的润滑剂的主要组分和微量组分。

[0192] 可以使用其它润滑粘度基础油,例如基于植物油和动物油的油,脂肪,动物脂,蜡及其混合物。植物油和动物油、脂肪、动物脂和蜡是例如棕榈仁油,棕榈油,橄榄油,菜籽油,菜油,亚麻籽油,豆油,棉子油,葵花油,椰子油,玉米油,蓖麻油,低级橄榄油和其混合物,鱼油以及化学改性的油,例如其环氧化和 sulphoxidised 形式,或其通过基因工程制备的形

式,例如基因工程豆油。

[0193] 合成油的实例包括基于以下的润滑剂:脂肪族或芳香族羧基酯、聚酯,聚亚烷基氧化物,磷酸酯,聚- $\alpha$ -烯烃或硅酮,二价酸与一元醇的二酯,例如癸二酸二辛酯或己二酸二壬酯,三甲醇基丙烷与一价酸或与这样的酸的混合物的三酯,例如三甲醇基丙烷三壬酸酯,三甲醇基丙烷三辛酸酯或其混合物,季戊四醇与一价酸或这样的酸混合物的四酯,例如季戊四醇四辛酸酯,或一价和二价酸与多元醇的复合酯,例如三甲醇基丙烷与辛酸和癸二酸的复合酯,或其混合物。除矿物油外,聚- $\alpha$ -烯烃,酯基润滑剂,磷酸酯,二醇,聚二醇和聚亚烷基二醇及其与水的混合物是尤其适合的。

[0194] 还可以向上文提及的润滑剂或其混合物中加入有机或无机增稠剂(基础出脂肪)。

[0195] 本发明一个进一步的实施方案涉及添加剂组合物,其包括:

[0196] A)基本上由以下物质组成的添加剂混合物

[0197] a)至少一种磷酸酯铵;

[0198] b)至少一种硫代磷酸酯;和

[0199] c)至少一种二硫代磷酸衍生物;

[0200] B)含硫的油添加剂。

[0201] 可使用常规的混合技术制备添加剂组合物。本发明的组合物优选包括0.01至5.0%重量,特别是0.02至1.0%重量的包括组分A)和B)的以上添加剂组合物,以基础油组分D)的重量计。

[0202] 本发明一个进一步的实施方案涉及在燃机,特别是火花点火或柴油发动机引擎中使用的添加剂混合物,其基本上由以下物质组成

[0203] a)至少一种磷酸酯铵;

[0204] b)至少一种硫代磷酸酯;和

[0205] c)至少一种二硫代磷酸衍生物。

[0206] 本发明一个进一步的实施方法涉及减少燃机磨损的方法,包括将如上定义的润滑剂组合物加到引擎,其中该组合物中硫的总量小于0.3%,特别是小于0.2%重量并且磷含量小于0.08%重量。

[0207] 以下实施例用于解释本发明。

[0208] 应用实施例

[0209] 试验矩阵:抗磨活性。目标是为了证明本发明不含锌的组合物具有与包括二硫代磷酸锌的相应组合物相同的抗磨保护。

[0210] 表1(试验组合物)

[0211]

组分 [重量%]	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	目标
基础油 <sup>D)</sup>	100	98.8	99.9	98.65	98.8	
0, 0, 0-三(2(或4)-C9-10-异烷基苯基)硫代磷酸酯					0.20	
3-[[双(2-甲基丙氧基)硫磷基]硫代]-2-甲基丙酸				0.25	0.40	
0, 0-二异丙基氢二硫代磷酸酯烷基胺				0.50		
胺, C11-14-支链烷基, 单己基和二己基磷酸盐			-	0.50	0.50	
C9-烷基二硫代噻二唑			0.10	0.10	0.10	
ZnDTP		1.2				
粘度 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	81.20	86.80	79.90	81.00	81.60	
含量 P [ppm]	0	993	0	760	730	< 800

[0212] <sup>D)</sup> 组 III 油 PAO(聚- $\alpha$ -烯烃)+ 通常的油添加剂

[0213] 表 2(结果)

[0214]

C&T P-VW5106 <sup>1)</sup>	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	目标
Cam						
- 平均磨损 [μ]						≤ 75
- 平均剥蚀 [μ]	1584	101	723	120	59	≤ 20
		11.4		11.1	10.1	
推杆						
- 平均磨损 [μ]						≤ 100
- 平均剥蚀 [μ]		83.3		53	50	≤ 20
		8.3		18.6	10.0	

[0215] <sup>1)</sup>VW- 试验 ;由 ISP GmbH, Neuenkirchener Str. 7, D-48499 Salzbergen, Germany 公布

[0216] 表 3(试验组合物)

[0217]

组分 [重量%]	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
基础油 <sup>1)</sup>	99.5	99.15	98.45	98.0
0,0,0- 三(2(或4)-C9-10- 异烷基苯基) 硫代磷酸酯			0.20	0.20
3-[[ 双(2- 甲基丙氧基) 硫磷基 ] 硫代 ]-2- 甲基丙酸		0.25	0.25	0.20
0,0- 二异丙基氢二硫代磷酸酯烷基胺			0.50	1.00
胺, C11-14- 支链烷基, 单己基和二己基磷酸盐		0.50	0.50	0.50
C9- 烷基二硫代噻二唑		0.10	0.10	0.10
ZnDTP	0.045			
P- 计算 [ppm]	450	472	732	992

[0218] <sup>1)</sup> 组 III 油 PAO(聚-α-烯烃)+ 通常的油添加剂

[0219] 表 4(结果)

[0220]

PDSC IL 85 <sup>1)</sup>	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	目标
氧化诱导时间 [分]	110	135	150	145	> 80
VIT <sup>2)</sup> [小时]	40	65	70	45	> 40

P- 损失 [ppm] - 最初 -160°C 48 小时后	456 451	490 461	855 760	984 986	
--------------------------------------	------------	------------	------------	------------	--

[0221] <sup>1)</sup> 根据 ACEA 机油规范 2004, 第 13 页, 第 1.11 行 ([www.acea.be](http://www.acea.be)) 通过加压差式扫描量热法进行氧化稳定性评价

[0222] <sup>2)</sup> 本体 (bulk) 油氧化, 时间至 375 粘度增加

[0223] 表 5 (OM611\* 试验结果)

[0224]

	Ex. 10	Ex. 11	DB228.5 限度
100°C 时的动力粘度 [ $\text{mm}^2/\text{sec}$ ]	14.3	13.2	--
凸轮轴吸入磨损 [ $\mu\text{m}$ ]	155	91	最大 120.
凸轮轴排空磨损 [ $\mu\text{m}$ ]	208	134	最大 140.
气缸衬里磨损 [ $\mu\text{m}$ ]	2.3	2.1	最大 5.2.
新油 [P 含量, ppm]	647	701	--
试验结束时的油 [P 含量, ppm]	680	770	--
试验结束时的油 [Fe 含量, ppm]	740	701	--
试验结束时的油 [Cu 含量, ppm]	23	30	--

[0225] 评述:

[0226] 如表 3 所示, 实施例第 10 和 11 是由硫代磷酸酯、二硫代磷酸酯烷基胺、胺类单己基和二己基磷酸酯和噻二唑配制的两种机油试验, 具有大约等摩尔量的每种类型的磷。但是实施例 10 仅有 170ppm P 源于二硫代磷酸酯 / 盐。实施例 11 有 250ppm P 源于二硫代磷酸酯 / 盐。在 OM611 柴油引擎中对这些油进行试验。

[0227] 本实验测试了凸轮轴在吸入和排空位置的磨损以及气缸衬里磨损, 和若干其它参数。OM611 被欧洲润滑剂工业认为是 OM602A 磨损试验最好的替代。