



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432406 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200780012513. 2 *C10N 10/04*(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 03. 19 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 US 3649661 , 1972. 03. 14, 全文 .
11/400, 608 2006. 04. 07 US US 3306908 , 1967. 02. 28, 全文 .
US 3163603 , 1964. 12. 29, 全文 .

(85) PCT申请进入国家阶段日 US 4093614 , 1978. 06. 06, 实施例 14, 说明书第 6 栏第 44 - 55 行 .
2008. 10. 07

(86) PCT申请的申请数据 审查员 曹赞华
PCT/US2007/064292 2007. 03. 19

(87) PCT申请的公布数据
W02007/117877 EN 2007. 10. 18

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 A · 巴伯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 于慧

(51) Int. Cl.
C10M 141/10(2006. 01)
C10M 163/00(2006. 01)
C10N 40/08(2006. 01)
C10N 30/08(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称
含金属的液压组合物

(57) 摘要
本发明涉及一种润滑组合物, 其包含具有润滑粘度的油、含金属的抗磨剂以及含金属的分散剂。本发明还提供一种润滑液压系统的方法。

1. 一种润滑机械设备的方法,该设备需要工业流体、液压液、汽轮机油、循环油或其组合,该方法包括向机械设备供应包含如下物质的润滑组合物:

- (a) 具有润滑粘度的油;
- (b) 0.1wt%至 1.5wt%含金属的分散剂;
- (c) 金属的二烷基取代二硫代磷酸盐,其中至少一个烃基是支链伯烃基;和
- (d) 任选的一种或多种添加剂,该添加剂包括清净剂、抗氧化剂、缓蚀剂、羧酸或酸酐、或其混合物。

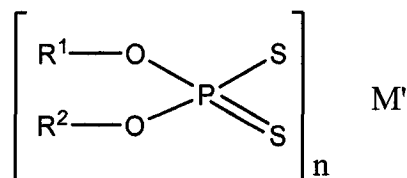
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中机械设备是液压系统。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中含金属的分散剂中的金属包括锌。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中含金属的分散剂包括 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺、或长链烯基酯、偏酯或其盐。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中含金属的分散剂包括聚异丁烯琥珀酰亚胺与锌化合物或阳离子的络合物或盐。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中烃基二硫代磷酸盐包括由下式表示的化合物:



其中 M' 包括金属;R¹ 和 R² 均是烃基或其混合,前提条件是 R¹ 和 R² 中的至少一个是支链伯烃基,或其混合。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中 R¹ 和 R² 均是支链伯烃基。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其中支链烃基包括 2- 乙基己基、异辛基、异壬基、异癸基、异十二烷基、异十五烷基、2- 甲基 -1- 戊基、异丁基、2- 丙基 -1- 癸基中的至少一种或其混合。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中金属的二烷基二硫代磷酸盐的存在量为 0.01wt%至 5wt%。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中金属的二烷基二硫代磷酸盐的存在量为 0.1wt%至 2wt%。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中金属的二烷基二硫代磷酸盐的存在量为 0.2wt%至 1wt%。

12. 如权利要求 1 所述的方法,还包含一种或多种添加剂,该添加剂选自清净剂、抗氧化剂、缓蚀剂、羧酸或酸酐、或其混合物。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中清净剂包括二壬基萘磺酸钙、二癸基萘磺酸钙、二 - 十二烷基萘磺酸钙、二 - 十五烷基萘磺酸钙中的至少一种、或其混合物。

14. 如权利要求 12 所述的方法,其中缓蚀剂包括苯并三唑类、1,2,4- 三唑类、或其混合物。

15. 如权利要求 12 所述的方法,其中羧酸或酸酐包括聚异丁烯琥珀酸或其酸酐或其混合物。

16. 如权利要求 12 所述的方法,其中抗氧化剂包括受阻酚或其混合物。

17. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述润滑组合物包含:
- (a) 86wt%至 99.9wt%的具有润滑粘度的油;
 - (b) 0.1wt%至 1.5wt%的含金属的分散剂;
 - (c) 0.1wt%至 2wt%的金属的二烷基取代二硫代磷酸盐,其中至少一个烷基是支链伯烷基;
 - (d) 0.001wt%至 1.5wt%的清净剂;
 - (e) 0.01wt%至 1.5wt%的抗氧化剂;
 - (f) 0.0005wt%至 1wt%的缓蚀剂;
 - (g) 0.001wt%至 1wt%的羧酸或酸酐;和
 - (h) 0 至 5wt%的其它性能添加剂。

含金属的液压组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油、含金属的抗磨剂以及含金属的分散剂。本发明还提供一种润滑机械设备,如液压系统的方法。

背景技术

[0002] 在适用于液压系统、循环油或其他工业流体的润滑组合物中使用诸如二烷基二硫代硫酸锌之类的含金属的抗磨剂是众所周知的。然而,二烷基二硫代磷酸锌在液压系统中会形成诸如树脂、油泥和漆膜之类的沉积物。这些沉积物会造成阀门粘着和控制失灵而影响液压系统的性能。此外,这些系统的清洁也是很困难的,因为没有机械摩擦,这些沉积物是很难除去的。

[0003] 国际公开 WO 96/035765 披露了一种润滑组合物,其具有减少锈蚀或避免锈蚀的量的 0.1-3wt% 的合成芳基磺酸金属盐和 0.01-2wt% 的脂族琥珀酸或酸酐。此外,排除了使用取代的聚异丁烯琥珀酸或酸酐衍生物的多元醇酯或多胺,因为含所述添加剂的润滑组合物未显示出具有可接受的抗锈蚀特性。

[0004] 美国专利 4,419,251 和 4,419,252 披露了具有水包油特性的水性润滑剂,其含有分散剂/乳化剂体系和抗磨/防锈包。

[0005] 美国专利 5,262,073 披露了一种润滑组合物,其含有锌分散剂、0.3-1wt% 的合成壬基联萘磺酸钙清净剂和 0.09-0.85wt% 的烷基酚钙。

[0006] 美国专利 6,677,281 披露了一种润滑组合物,其含有金属磺酸盐、无灰烯基琥珀酰亚胺和硼酸化聚烯烃分散剂。

[0007] 美国专利 4,466,894 披露了一种组合物,其含有金属的磷硫醇盐、硫化酚盐和苯并三唑。

[0008] 国际公开 WO 93/03121 披露了与脂族羧酸或其酸酐组合的至少一种磺酸盐、羧酸盐和酚盐的金属盐。

[0009] 对于润滑组合物来说,期望其提供可接受的抗磨性能,同时降低或避免形成沉积物。本发明提供了一种润滑组合物,其具有可接受的抗磨性能,同时降低或避免形成沉积物。

[0010] 发明综述

[0011] 在一种实施方案中,本发明提供了一种润滑组合物,其包含:

[0012] (a) 具有润滑粘度的油;

[0013] (b) 含金属的分散剂;

[0014] (c) 金属的二烷基取代二硫代磷酸盐,其中至少一个烷基是支链伯烷基;和

[0015] (d) 任选的一种或多种添加剂,该添加剂包括清净剂、抗氧化剂、缓蚀剂、羧酸或酸酐、或其混合物。

[0016] 在一种实施方案中,本发明提供了一种制备润滑组合物的方法,其中该方法包括将如下物质混合:

- [0017] (a) 具有润滑粘度的油；
- [0018] (b) 含金属的分散剂；
- [0019] (c) 金属的二烷基取代二硫代磷酸盐，其中至少一个烷基是支链伯烷基；和
- [0020] (d) 任选的一种或多种添加剂，该添加剂包括清净剂、抗氧化剂、缓蚀剂、羧酸或酸酐、或其混合物。

[0021] 在一种实施方案中，本发明提供了一种润滑机械设备的方法，该设备需要液压系统、循环油或其他工业流体，此方法包括给机械设备提供一种包含如下物质的润滑组合物：

- [0022] (a) 具有润滑粘度的油；
- [0023] (b) 含金属的分散剂；
- [0024] (c) 金属的二烷基取代二硫代磷酸盐，其中至少一个烷基是支链伯烷基；和
- [0025] (d) 任选的一种或多种添加剂，该添加剂包括清净剂、抗氧化剂、缓蚀剂、羧酸或酸酐、或其混合物。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明提供了上述的润滑组合物和方法。

[0028] 本文使用的术语“基本不含”是指润滑组合物含有不超过污染量的水，如水占润滑组合物的量小于约 2wt%，优选小于约 1wt%，或甚至约 0.5wt% 或更少。

[0029] 然而，应注意，在润滑组合物用于工业流体、液压液、汽轮机油、循环油或其组合期间，可向系统中加入外来水。外来水并不包括在上述污染量的水中。

[0030] 在一种实施方案中，润滑组合物基本不含水，至不存在水。在一种实施方案中，润滑组合物不是水包油乳液。

[0031] 具有润滑粘度的油

[0032] 润滑组合物包含具有润滑粘度的油。此类油包括天然油和合成油，源自加氢裂化、加氢和加氢精制的油，未精制、精制和再精制油，及其混合物。

[0033] 未精制油是指由天然或合成来源直接得到，通常未经（或经极少）进一步提纯处理的油。

[0034] 精制油与未精制油类似，不同之处在于其经过了在一个或多个提纯步骤中进一步处理来改进一种或多种性能。提纯技术是本领域已知的，包括溶剂提取、二次蒸馏、酸或碱提取、过滤、渗滤等等。

[0035] 再精制油也称作回收油或再加工油，是通过与获得精制油类似的工艺获得的，其通常还通过一些技术进行额外处理来除去废添加剂和油分解产物。

[0036] 可用于制备本发明润滑剂的天然油包括：动物油，植物油（如蓖麻油、猪油），矿物润滑油如液态石油和溶剂处理或酸处理过的链烷类、环烷类或混合链烷 / 环烷类矿物润滑油，以及源自煤或页岩的油，或其混合物。

[0037] 合成润滑油是有用的且包括：烃油，如聚合烯烃和互聚（interpolymerised）烯烃（如聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物）；聚（1-己烯）、聚（1-辛烯）、聚（1-癸烯）和它们的混合物；烷基苯（如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二（2-乙基己基）苯）；聚苯（如联苯、三联苯、烷基化聚苯）；烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚和它们的衍生物、类似物和同系物，或其混合物。

[0038] 其它的合成润滑油包括：含磷的酸的液态酯（如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸烷膦酸二乙酯）和聚四氢呋喃。合成油可以通过费托（Fischer-Tropsch）反应制备，通常可以是加氢异构化的费托合成烃或蜡。在一种实施方案中，所述油可以通过费托气-液合成工艺制备，以及可以是其它的气-液油。

[0039] 具有润滑粘度的油还可如美国石油协会（API）基础油互换性指南（American Petroleum Institute Base Oil Interchangeability Guidelines）所定义。五类基础油如下：I类（硫含量 $> 0.03\text{wt}\%$ ，和/或 $< 90\text{wt}\%$ 饱和物，粘度指数为80-120）；II类（硫含量 $\leq 0.03\text{wt}\%$ ，和 $\geq 90\text{wt}\%$ 饱和物，粘度指数为80-120）；III类（硫含量 $\leq 0.03\text{wt}\%$ ，和 $\geq 90\text{wt}\%$ 饱和物，粘度指数 ≥ 120 ）；IV类（全部聚 α 烯烃（PAO））；和V类（I、II、III或IV类之外的所有其它油）。具有润滑粘度的油包括API的I类、II类、III类、IV类、V类油或其混合物。常见的具有润滑粘度的油是API的I类、II类、III类、IV类油，或其混合物。或者，具有润滑粘度的油通常是API的I类、II类、III类油，或其混合物。

[0040] 具有润滑粘度的油的存在量可以是约69.5wt%至约99.9wt%，或约86wt%至约99.9wt%，或约89.9wt%至约99.7wt%。

[0041] 润滑组合物可以是浓缩物和/或完全配制润滑剂的形式。如果本发明的润滑组合物是浓缩物形式（其可以与其它油组合，以全部或部分形成最终润滑剂），添加剂（a）至（d）与具有润滑粘度的油和/或稀释油的比值是约1：99至约99：1（重量），或约80：20至约10：90（重量）。

[0042] 含金属的分散剂

[0043] 含金属的分散剂的存在量可以是约0.01wt%至约5wt%，或约0.05wt%至约2.5wt%，或约0.1wt%至约1.5wt%。在不同实施方案中，含金属的分散剂的存在量是约0.2wt%、约0.3wt%、约0.5wt%、约0.7wt%、约0.9wt%，或约1.1wt%。

[0044] 含金属的分散剂中的金属包括锌、铜、镁、钡或钙。在一种实施方案中，金属是锌。

[0045] 分散剂可以包括N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺、或长链烯基酯、偏酯或其盐。

[0046] N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺，聚异丁烯取代基的数均分子量在约350至约5000，或约500至约3000范围内。

[0047] 长链烯基酯、偏酯或其盐可以通过烯基取代的酰化剂（如聚异丁烯琥珀酸）与多元醇反应制备。

[0048] 合适的多元醇的实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、季戊四醇、甘露醇、山梨醇、甘油、双甘油、三甘油、四甘油、赤藓醇、2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇（三羟甲基乙烷）、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇（三羟甲基丙烷）、1,2,4-己三醇，以及它们的混合物。

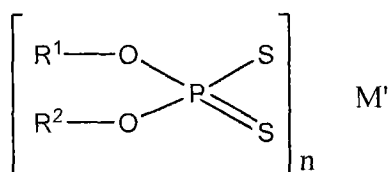
[0049] 琥珀酰亚胺可以由多胺制备。合适的多胺包括亚烷基二胺，聚亚烷基多胺如聚亚乙基多胺，或其混合物。可用的多胺的实例为乙二胺、丙二胺、1,3-二氨基丙烷、N-甲基乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、三(2-氨基乙基)胺，以及聚亚乙基多胺塔底物（bottom）（市售**HPAX®**胺，Dow Chemicals生产）。

[0050] 本发明的一种实施方案还包含至少一种源自聚异丁烯、胺和氧化锌的分散剂，从而与锌化合物或阳离子形成聚异丁烯琥珀酰亚胺络合物或盐。锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺络合物可以单独使用，或其它分散剂组合使用。制备锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺络合物的方法详细描述在US 3,636,603中。

[0051] 金属的二烷基取代二硫代磷酸盐

[0052] 金属的二烷基二硫代磷酸盐含有至少一个支链烷基。烷基二硫代磷酸盐包括下式表示的那些：

[0053]



[0054] 其中 M' 包括金属；R¹ 和 R² 均是烷基或其混合物，前提条件是 R¹ 和 R² 中的至少一个是支链伯烷基，或其混合物。

[0055] 在一种实施方案中，R¹ 和 R² 均是支链伯烷基。

[0056] 各支链烷基可以含有约 6 至约 20，或约 8 至约 16，或约 8 至约 14 个碳原子。适合的支链烷基的实例包括 2-乙基己基、异辛基、异壬基、异癸基、异十二烷基、异十五烷基、2-甲基-1-戊基、异丁基、2-丙基-1-癸基或其混合。在一种实施方案中，支链烷基包括 2-乙基己基、异壬基、异癸基中的至少一种或其混合。

[0057] 当 R¹ 和 R² 中只有一个是支链基团时，则非支链基团可以是直链烷基或芳基。

[0058] 在一种实施方案中，R¹ 和 R² 均是支链的。

[0059] M' 是金属，n 是等于 M' 的可用价态的整数。M' 为 1 价或 2 价或 3 价，在一种实施方案中是 2 价，在另一种实施方案中是 2 价过渡金属。在一种实施方案中 M' 是锌。在一种实施方案中 M' 是钙。在一种实施方案中 M' 是钡。金属的烷基二硫代磷酸盐的实例包括二烷基二硫代磷酸锌（通常称作 ZDDP、ZDP 或 ZDTP）。

[0060] 金属的二烷基二硫代磷酸盐在润滑组合物中的存在量可以为约 0.01wt% 至约 5wt%，或约 0.1wt% 至约 2wt%，或约 0.2wt% 至约 1wt%。不同实施方案中，金属的二烷基二硫代磷酸盐的存在量为约 0.3wt%，或约 0.5wt%，或约 0.7wt%，或约 0.9wt%。

[0061] 润滑组合物任选包含任选的一种或多种添加剂，该添加剂包括清净剂、抗氧化剂、缓蚀剂、羧酸或酸酐，或其混合物。

[0062] 清净剂

[0063] 润滑组合物还任选包含已知的中性或高碱性清净剂，即本领域已知的常规工艺制备的清净剂。合适的清净剂基质 (substrate) 包括酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐、羧酸、含磷的酸 (phosphorus acid)、一硫代磷酸和 / 或二硫代磷酸、烷基酚、硫偶联烷基酚化合物或水杨苷 / 醇 (saligenin)。

[0064] 清净剂可以是天然的，也可以是合成的。在一种实施方案中，清净剂是合成的。

[0065] 在一种实施方案中，清净剂包括磺酸盐清净剂。磺酸盐清净剂还可具有缓蚀剂性能。

[0066] 组合物中的磺酸盐清净剂包括用下式表示的化合物：

[0067] (R¹)_k-A-SO₃M (I)

[0068] 其中，R¹ 均是烷基，在一种实施方案中含有约 6 至约 40，或约 8 至约 35，或约 8 至约 30 个碳原子；A 可以独立地是环状或无环二价或多价烷基；M 是氢、具有价态的金属离子、铵离子或其混合；k 是 0 至约 5 的整数，如 0、1、2、3、4、5。在一种实施方案中，k 是 1、2 或 3，在

另一种实施方案中是 1 或 2, 在又一种实施方案中是 2。

[0069] 在一种实施方案中, k 是 1 且 R^1 是具有约 6 至约 40 个碳原子的支链烷基。在一种实施方案中, k 是 1 且 R^1 是具有约 6 至约 40 个碳原子数的直链烷基。

[0070] 合适的 R^1 直链烷基的实例包括辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十五烷基、十六烷基、二十烷基或其混合。

[0071] 当 M 是具有价态的金属离子时, 金属可以是 1 价、2 价、3 价金属或这些金属的混合。当是 1 价时, 金属 M 包括碱金属, 如锂、钠或钾, 当是 2 价时, 金属 M 包括碱土金属, 如镁、钙或钡。在一种实施方案中, 金属是碱土金属。在一种实施方案中, 金属是钙。

[0072] 当 A 是环状烃基时, 合适的基团包括亚苯基或稠合双环基团, 如亚萘基、亚茛基、亚茛满基、二亚环戊二烯基或其混合。在一种实施方案中, A 包括亚萘基环。

[0073] 在不同实施方案中, 清净剂是中性或高碱性的。在一种实施方案中, 清净剂是中性的。

[0074] 合适的清净剂的实例包括二壬基萘磺酸钙、二癸基萘磺酸钙、二-十二烷基萘磺酸、二-十五烷基萘磺酸钙中的至少一种、或其混合物。在一种实施方案中, 清净剂包括中性或轻微高碱性二壬基萘磺酸钙, 或其混合物。

[0075] 润滑组合物中清净剂的存在量为 0 至约 3wt%, 或约 0.001wt% 至约 1.5wt%, 或约 0.01wt% 至约 0.75wt%。在不同实施方案中, 清净剂的存在量可以是润滑组合物的约 0.08wt%, 或约 0.1wt%, 或约 0.2wt%, 或约 0.4wt%, 或约 0.6wt%。

[0076] 抗氧化剂

[0077] 抗氧化剂化合物是已知的, 包括硫化烯烃、烷基化二苯胺、受阻酚、二硫代氨基甲酸钼类, 以及它们的混合物。抗氧化剂化合物可以单独使用, 也可以与其它抗氧化剂组合使用。

[0078] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和 / 或叔丁基作为位阻基团。酚基通常还被烃基和 / 或连接到另一个芳族基团上的桥接基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的实例包括: 2, 6-二叔丁基苯酚、4-甲基-2, 6-二叔丁基苯酚、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, 6-二叔丁基苯酚或 2, 6-二叔丁基苯酚。在一种实施方案中, 受阻酚抗氧化剂是酯, 可以包括如, Ciba 的 Irganox™ L-35。可以用作抗氧化剂的二硫代氨基甲酸钼的合适实例包括如 R. T. Vanderbilt Co. Ltd 出售的 Vanlube 822™ 和 Molyvan™ A, 和 Asahi Denka Kogyo K. K 出售的 Adeka Sakura-Lube™ S-100、S-165 和 S-600, 以及它们的混合物。

[0079] 抗氧化剂在润滑组合物中的存在量可以为 0 至约 3wt%, 或约 0.01wt% 至约 1.5wt%, 或约 0.05wt% 至约 0.8wt%。

[0080] 缓蚀剂

[0081] 润滑组合物任选还包含缓蚀剂。缓蚀剂的实例包括苯并三唑类、1, 2, 4-三唑类、苯并咪唑类、2-烷基二硫代苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并噻唑类、2-(N, N-二烷基二硫代氨基甲酰基) 苯并噻唑类、2, 5-双(烷基二硫代)-1, 3, 4-噻二唑类、2, 5-双(N, N-二烷基二硫代氨基甲酰基)-1, 3, 4-噻二唑类、2-烷基二硫代-5-巯基噻二唑类、或其混合物。在一种实施方案中, 缓蚀剂是苯并三唑。在一种实施方案中, 缓蚀剂是 2, 5-双(烷基二硫代)-1, 3, 4-噻二唑。缓蚀剂包括苯并三唑类、1, 2, 4-三唑类或其混合物。缓蚀剂可以单独使用,

也可以与其它缓蚀剂组合使用。

[0082] 苯并三唑类可以在 1-、或 2-、或 4-、或 5-、或 6-、或 7- 中的至少一个环位置上含有烃基取代基。烃基可以含有 1 至约 30 个, 或 1 至约 15 个, 或 1 至约 7 个碳原子。在一种实施方案中, 缓蚀剂是甲苯基三唑。在一种实施方案中, 在 4-, 或 5-, 或 6-, 或 7- 位被取代的烃基苯并三唑可以进一步与醛和仲胺反应。

[0083] 合适的进一步与醛和仲胺反应过的烃基苯并三唑类的实例包括: N, N- 双(庚基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺、N, N- 双(壬基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺、N, N- 双(癸基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺、N, N- 双(十一烷基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺、N, N- 双(十二烷基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺、N, N- 双(2- 乙基己基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺, 以及它们的混合物。在一种实施方案中, 缓蚀剂是 N, N- 双(2- 乙基己基)-ar- 甲基-1H- 苯并三唑-1- 甲胺。

[0084] 在一种实施方案中, 缓蚀剂是 2, 5- 双(烷基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑类。2, 5- 双(烷基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑的烷基含 1 至约 30, 或约 2 至约 25, 或 4 至约 20, 或约 6 至约 16 个碳原子。适合的 2, 5- 双(烷基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑的实例包括: 2, 5- 双(叔辛基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双(叔壬基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双(叔癸基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双(叔十一烷基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双(叔十二烷基二硫代)-1, 3, 4- 噻二唑、或其混合物。

[0085] 缓蚀剂的存在量可以是润滑组合物的约 0wt% 至约 1.5wt%, 或约 0.0003wt% 至约 1.5wt%, 或约 0.0005wt% 至约 0.5wt%, 或约 0.001wt% 至约 0.1wt%。

[0086] 羧酸或酸酐

[0087] 羧酸或其酸酐可以含有约 10 至约 400, 或约 20 至约 200, 或约 30 至约 150 个碳原子。

[0088] 羧酸或其酸酐可以衍生自聚烯烃。聚烯烃可以是均聚物、共聚物或互聚物。聚烯烃可由含约 2 至约 16, 或约 2 至约 8, 或约 2 至约 6 个碳原子的可聚合单体制备。通常, 可聚合单体包括丙烯、异丁烯、1- 丁烯、异戊二烯、1, 3- 丁二烯中的一种或多种或其混合物。

[0089] 在一种实施方案中, 羧酸或其酸酐包括琥珀酸或其酸酐。

[0090] 在一种实施方案中, 羧酸或其酸酐包括聚异丁烯琥珀酸或其酸酐。适合的羧酸或其酸酐的详细说明描述在 WO 93/03121 的第 33 页第 10 行至第 37 页第 20 行。

[0091] 羧酸或其酸酐的存在量可以是润滑组合物的 0 至约 3wt%, 或约 0.0001wt% 至约 3wt%, 或约 0.001wt% 至约 1wt%, 或约 0.01wt% 至约 0.5wt%。

[0092] 其它性能添加剂

[0093] 任选地, 润滑组合物还包含防锈剂、泡沫抑制剂、破乳剂、摩擦改进剂、粘度改进剂、倾点下降剂中的至少一种、或其混合物。泡沫抑制剂、破乳剂、摩擦改进剂、粘度改进剂、倾点下降剂的总量可以是润滑组合物的 0 至约 10wt%, 或 0 至约 5wt%, 或约 0.0001wt% 至约 1wt%。

[0094] 防锈剂包括羧酸的胺盐(如辛酸辛酸盐)、十二烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸(如油酸)与多胺(如聚亚烷基多胺, 如三亚乙基四胺)的缩合产物, 以及其中烯基基团含约 8 至约 24 个碳原子的烯基琥珀酸与醇(如聚甘醇)的半酯。防锈剂可以单独使用, 也可以与其它防锈剂组合使用。

[0095] 粘度改进剂包括氢化丁苯橡胶、乙烯-丙烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯共聚物、氢化二烯共聚物、聚烷基苯乙烯、聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸烷基酯和马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯,或其混合物。

[0096] 泡沫抑制剂包括丙烯酸乙基酯和丙烯酸 2-乙基己基酯以及任选的乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物;倾点下降剂包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺;以及摩擦改进剂包括脂肪酸衍生物,如胺、酯、环氧化物、脂肪咪唑啉、羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物、以及烷基磷酸的胺盐,这些都可以用于润滑组合物中。

[0097] 在一种实施方案中,润滑组合物包含(a)约 86wt%至约 99.9wt%的具有润滑粘度的油,(b)约 0.05wt%至约 2.5wt%的含金属的分散剂,(c)约 0.1wt%至约 2wt%的金属的二烷基取代二硫代磷酸盐,其中至少一个烷基是支链的,(d)约 0.001wt%至约 1.5wt%的清净剂,(e)约 0.01wt%至约 1.5wt%的抗氧化剂,(f)约 0.0005wt%至约 1wt%的缓蚀剂,(g)约 0.001wt%至约 1wt%的羧酸或酸酐,和(h)0至约 5wt%的其它性能添加剂。

[0098] 工业应用

[0099] 本发明的方法和润滑组合物可以适用于工业流体、液压液、汽轮机油、循环油,或其组合。

[0100] 在不同实施方案中,润滑组合物适用于各种机械设备,包括工业系统、液压系统或汽轮机。在一种实施方案中,润滑组合物适用于液压系统。

[0101] 以下实施例说明本发明。但这些实施例并不是穷举的,无意限制本发明的范围。

[0102] 实施例

[0103] 按下表所示制备润滑组合物(实施例 A 至 C)。

[0104]

	润滑组合物中各组分的量(wt%)		
	实施例 A	实施例 B	实施例 C
基础油	99.3	98.6	97.5
含锌的琥珀酰亚胺	0.1	0.3	0.5
伯 ZDDP	0.5	0.8	1.5
添加剂*总量	0.2	0.3	0.5

[0105] *添加剂包括清净剂、抗氧化剂、破乳剂、消泡剂、缓蚀剂、和聚异丁烯琥珀酸酐中的一种或多种。

[0106] 对实施例 A 至 C 进行了一系列的测试,以测定润滑组合物对液压系统的有效性。

[0107] 测试 1 是依据 M-2950-S 进行的 Modified Eaton Vickers 35VQ25 泵测试,但测试时间是 1000 小时。测试结束时,油箱或系统其它部件中没有发现漆膜。

[0108] 测试 2 是根据 Parker Hannifin A-TP-30533 进行的 T6H20C 混合泵测试。

[0109] 测试 3 测定了润滑组合物产生降低量的油泥的性能。测试采用 Cincinnati Lamb Landis 程序 'A' 热稳定性测试。生成油泥的量约是 1.8mg。对于当前流体技术,这种油泥水平被视为非常低的。

[0110] 测试 4 是 DIN 51354FZG 擦伤测试。实施例 A 至 C 在载荷级 12 失败。

[0111] 测试 5 和测试 6 分别测试了实施例 A 至 C 的水解稳定性（依据 ASTM D2619）和破乳化能力（依据 ASTM D1401）。所得结果表明实施例水解稳定，且破乳化性能好。

[0112] 测试 7 依据 ASTM D943 汽轮机油稳定性测试评价使用寿命。所得实施例 A 至 C 的结果比市场上可以购得的含二烷基二硫代磷酸锌的对比例相比得以改进。市场上可购得产品的寿命约为 2000 小时，而本发明润滑组合物的寿命超过了 3500 小时。

[0113] 数据表明，本发明润滑组合物使工业流体、液压液、汽轮机油、循环油或其组合具有降低的或得以避免的树脂形成、油泥形成和漆膜形成中的至少一种性能。润滑组合物也提供了可接受的抗磨性和清洁性中的至少一种。

[0114] 本说明书中，本文使用的术语“烃基取代基”或“烃基”，以本领域技术人员所熟知的一般含义使用。特别地，其是指主要由碳和氢原子组成，并通过碳原子结合于分子的其余部分的基团，并不排除其它原子或基团以不足以影响分子具有的主要的烃特性的量存在。通常，在烃基中，每 10 个碳原子存在的非烃取代基不超过 2 个，优选不超过 1 个；典型地，烃基中没有非烃取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”更详细的定义描述在美国专利 6,583,092 中。

[0115] 已结合优选实施方案对本发明进行了说明，通过阅读本说明书，各种改进对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，可以理解在此公开的发明覆盖落在所附权利要求范围之内内的所有改进。