



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575184 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201080046466. 5

C10M 129/76 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 16

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/234, 717 2009. 08. 18 US

CN 1946833 A, 2007. 04. 11,

WO 2008/147701 A1, 2008. 12. 04,

CN 1946833 A, 2007. 04. 11,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 16

WO 2009/101276 A1, 2009. 08. 20,

US 4151102 , 1979. 04. 24,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/045576 2010. 08. 16

审查员 李真

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/022317 EN 2011. 02. 24

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 W · R · S · 巴顿 S · L · 克劳利

P · E · 莫热 M · D · 吉赛尔曼

D · J · 萨科曼多

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10M 129/66 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

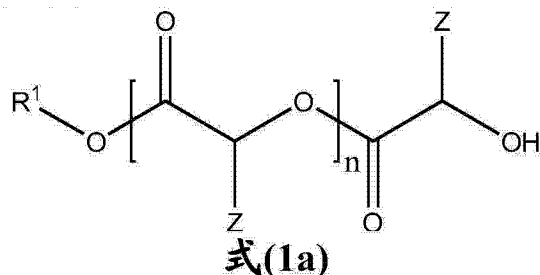
含有抗磨剂的润滑组合物

(57) 摘要

本发明提供一种润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和由如下方法得到 / 可得到的化合物,所述方法包括使羟基乙酸、2- 卤代乙酸或乳酸或者其碱金属或碱性金属盐 (通常为羟基乙酸或 2- 卤代乙酸) 与选自胺、醇和氨基醇中的至少一员反应。本发明进一步涉及润滑组合物在内燃机中的用途。

1. 一种润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和 0.01-5 重量%的由如下方法得到的化合物,所述方法包括使羟基乙酸或者其碱性金属盐与醇反应,

其中化合物由式 (1a) 表示:



其中:

R^1 为含有 4-30 个碳原子的烃基;

Z 为氢;且

n 为 1-4,

其中醇为具有式 R^1-OH 的单醇,其中 R^1 为含有 4-30 个碳原子的烃基,且其中所得化合物通过使基于摩尔比的 1.2-6 摩尔羟基乙酸与 1 摩尔单醇反应而制备。

2. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中碱性金属盐为碱金属盐。

3. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中 n 为 1-3。

4. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中 R^1 为含有 6-20 个碳原子的烃基。

5. 根据权利要求 4 的润滑组合物,其中 R^1 为含有 8-18 个碳原子的烃基。

6. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中式 (1a) 化合物衍生自以上仅由碳、氧和氢组成的那些。

7. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中式 (1a) 化合物不含硫或磷。

8. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中 R^1 为链烷基、链烯基或环烷基。

9. 根据前述权利要求 1-8 中任一项的润滑组合物,其中通过所述方法得到的化合物以润滑组合物的 0.1-3 重量%存在。

10. 根据前述权利要求 9 的润滑组合物,其中通过所述方法得到的化合物以润滑组合物的 0.2-1.5 重量%存在。

11. 根据前述权利要求 10 的润滑组合物,其中通过所述方法得到的化合物以润滑组合物的 0.25-1 重量%存在。

12. 根据前述权利要求 1-8 中任一项的润滑组合物,其中润滑组合物的特征在于具有 (i)0.5 重量%或更少的硫含量, (ii)0.1 重量%或更少的磷含量和 (iii)1.5 重量%或更少的硫酸盐灰含量。

13. 根据前述权利要求 9 的润滑组合物,其中润滑组合物的特征在于具有 (i)0.5 重量%或更少的硫含量, (ii)0.1 重量%或更少的磷含量和 (iii)1.5 重量%或更少的硫酸盐灰含量。

14. 根据前述权利要求 1-8 中任一项的润滑组合物,其进一步包含含磷抗磨剂,其中抗磨剂为二烷基二硫代磷酸锌。

15. 根据前述权利要求 9 的润滑组合物,其进一步包含含磷抗磨剂,其中抗磨剂为二烷基二硫代磷酸锌。

16. 根据前述权利要求 12 的润滑组合物,其进一步包含含磷抗磨剂,其中抗磨剂为二烷基二硫代磷酸锌。

17. 根据前述权利要求 1-8 中任一项的润滑组合物,其进一步包含过碱性清净剂,其中过碱性清净剂选自酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。

18. 根据前述权利要求 9 的润滑组合物,其进一步包含过碱性清净剂,其中过碱性清净剂选自酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。

19. 根据前述权利要求 12 的润滑组合物,其进一步包含过碱性清净剂,其中过碱性清净剂选自酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。

20. 根据前述权利要求 14 的润滑组合物,其进一步包含过碱性清净剂,其中过碱性清净剂选自酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。

21. 根据前述权利要求 17 的润滑组合物,其中酚盐为含硫的酚盐。

22. 根据前述权利要求 18-20 中任一项的润滑组合物,其中酚盐为含硫的酚盐。

23. 一种润滑内燃机的方法,其包括向内燃机中供入根据前述权利要求 1-22 中任一项的润滑组合物。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中内燃机具有具有钢表面的气缸腔、气缸柱或活塞环。

25. 根据权利要求 23 的方法,其中内燃机具有具有铝合金或铝复合物表面的气缸腔、气缸柱或活塞环。

含有抗磨剂的润滑组合物

发明领域

[0001] 本发明提供一种包含抗磨剂和具有润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步涉及该润滑组合物在内燃机中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 熟知润滑油含有用于保护内燃机以防腐蚀、磨损、烟灰沉积和酸建立的大量表面活性添加剂（包括抗磨剂、分散剂或清净剂）。通常，这类表面活性剂可能对发动机组件磨损（铁和铝基组件中）、轴承腐蚀或燃料经济性具有有害影响。用于发动机润滑油的常用抗磨添加剂为二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）。认为 ZDDP 抗磨添加剂通过在金属表面上形成保护膜而保护发动机。ZDDP 还可对燃料经济性和效率及铜腐蚀具有有害影响。因此，发动机润滑剂还可含有摩擦改进剂以避免 ZDDP 对燃料经济性的有害影响和腐蚀抑制剂以避免 ZDDP 对铜腐蚀的有害影响。其它添加剂也可提高铅腐蚀。

[0004] 另外，含有磷化合物和硫的发动机润滑剂已显示出部分贡献于颗粒物排放和其它污染物排放。另外，硫和磷倾向于毒害催化转化器中所用的催化剂，导致所述催化剂的性能降低。

[0005] 随着对硫酸盐灰形成和排放释放提高的控制（通常以降低 NO_x 形成、 SO_x 形成），需要机油中降低的硫、磷和硫酸盐灰的量。因此，已降低含磷抗磨剂如 ZDDP、过碱性清净剂如钙或镁磺酸盐和酚盐。因此，已预期无灰添加剂如多元醇或含羟基的酸的酯，包括单油酸甘油酯和烷氧基化胺以提供摩擦性能。然而，已观察到无灰摩擦改进剂在一些情况下可能提高金属，即铜或铅的腐蚀。铜和铅腐蚀可来自使用铜或铅的合金得到的轴承和其它金属发动机组件。因此，需要降低由无灰添加剂导致的腐蚀的量。然而，降低抗磨和其它含灰添加剂的水平可导致磨损和 / 或铜腐蚀的量增加。

[0006] 加拿大专利 CA 1 183 125 (Barrer, 1981 年 9 月 10 日提交) 公开了含有酒石酸烷基酯的汽油机用润滑剂，其中烷基上的碳原子之和为至少 8。酒石酸酯公开为抗磨剂。公开酒石酸酯和 / 或酒石酰亚胺的其它参考文件包括国际公开 W0 2006/044411 和关于要求降低的硫、硫酸盐灰和磷量的内燃机的美国专利申请。该润滑剂组合物具有抗磨或抗疲劳性能。该润滑组合物适于公路车辆。

[0007] 美国专利 4, 237, 022 (Barrer, 1980 年 12 月 2 日提交) 公开了在润滑剂和燃料中用作添加剂以有效降低轮胎噪声和摩擦以及改善燃料经济性的酒石酰亚胺。

[0008] 美国专利 5, 338, 470 (Hiebert, 1992 年 12 月 10 日提交) 和国际公开 W02005/087904 (Migdal, 2004 年 3 月 11 日提交) 公开了含有至少一种羟基羧酸酯或羟基聚羧酸（特别是柠檬酸酯或甘醇酸乙酯）的润滑剂。该润滑剂组合物具有抗磨或抗疲劳性能。

[0009] 国际申请 W02008/070307 (Brown, 2007 年 10 月 22 日提交) 公开了含有基于丙二酸酯的抗磨剂的发动机润滑剂。

[0010] 美国专利 4, 436, 640 (Yamaguchi, 1982 年 5 月 27 日提交) 公开了一种通过两步骤反应制备的润滑剂抗磨剂，包括 (i) 使羟基乙酸与含有 1-6 个碳原子的醇反应，和 (ii) 使

(i) 的产物与五硫化磷反应。有报导抗磨剂用于凸轮从动件装置。

[0011] 预期衍生自硫代羟基乙酸衍生物的润滑剂添加剂作为添加剂。来自硫代羟基乙酸衍生物的添加剂汇总于多个美国专利、日本专利申请和东德专利。美国专利包括 4,157,970(Yaffe,1979 年 6 月 12 日提交)、4,863,622(Chiu,1989 年 9 月 5 日提交)、5,132,034(Hsu,1992 年 7 月 21 日和 6 月 1 日提交)、5,215,549(Hsu,1993 年 6 月 1 日提交)和 6,127,327(Camenzind,1999 年 6 月 24 日提交)。日本专利申请包括 2005139238 A(Yanagi,2005 年 6 月 2 日提交)、日本专利申请 10183161A(Imai,1998 年 7 月 14 日提交)和 10130679A(Endo,1998 年 5 月 19 日提交)、05117680A(Sato,1993 年 5 月 15 日提交)。东德专利为 DD 299533 A5(Buechner,1992 年 4 月 23 日公布)。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的发明人已公开了能提供抗磨性能、摩擦改进(特别是用于提高燃料经济性)或者铅或铜(通常为铅)腐蚀抑制中至少一种的润滑组合物。

[0014] 如本文所用,涉及存在于本文公开的润滑组合物中的添加剂的量基于无油报告,即活性物质的量。

[0015] 在一个实施方案中,本发明提供一种润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和通过如下方法得到/可得到的化合物,所述方法包括使羟基乙酸、2-卤代-乙酸或乳酸或者其碱金属盐或碱性金属盐(alkaline metal salt)(通常为羟基乙酸或 2-卤代-乙酸)与选自胺、醇和氨基醇中的至少一员反应。

[0016] 醇可选自烷氧基醇、苯氧基醇、单醇、二醇(可以为 1,2-二醇,或 1,3-二醇,或 1,4-二醇,通常为 1,2-二醇)、三元醇和更高级醇(例如四元醇或五元醇,通常为四元醇)。胺可选自单胺、多胺(例如二胺、三胺或更高级多胺)。

[0017] 在一个实施方案中,通过本文所述方法得到/可得到的化合物可通过基于摩尔比使 0.9-6 摩尔羟基乙酸或乳酸与 1 摩尔醇或胺反应而制备。在一个实施方案中,通过本文所述方法得到/可得到的化合物可通过使基于摩尔比的 1.2-6 摩尔羟基乙酸或乳酸与 1 摩尔醇或胺反应而制备。在一个实施方案中,通过本文所述方法得到/可得到的化合物可通过基于摩尔比使 1.5-4 摩尔羟基乙酸或乳酸与 1 摩尔醇或胺反应而制备。通常,当醇为通式 R^1-OH (其中 R^1 可独立地为通常含有 4-30,或 6-20,或 8-18 个碳原子的烷基)的单醇时,羟基乙酸或乳酸与单醇的摩尔比可以为 1.2-6 比 1 摩尔醇,或甚至 1.5-4 比 1 摩尔醇。

[0018] 通过本文所述方法得到/可得到的化合物可以以润滑组合物的 0.01-5 重量%,或 0.1-3 重量%,或 0.2-1.5 重量%,或 0.25-1 重量%存在。在一个实施方案中,化合物可以以润滑组合物的 0.1-1 重量%存在。

[0019] 当通过本文所述方法得到/可得到的化合物为烷基取代的甘醇酸酯(通常为甘醇酸烷基酯或甘醇酸烷氧基酯)时,它可以以润滑组合物的 0.5-1.5 重量%或 0.5-1 重量%存在。

[0020] 在一个实施方案中,本发明提供一种润滑内燃机的方法,其包括向内燃机中供入如本文所公开的润滑组合物。

[0021] 在一个实施方案中,本发明提供一种如本文所公开的润滑内燃机的方法,其中内燃机具有铝合金或铝复合物的表面。通常,用于润滑铝合金或铝复合物的表面的润滑组合物可以为包含具有润滑粘度的油和通过如下方法得到/可得到的化合物的润滑组合物,所

述方法包括使羟基乙酸、2- 卤代 - 乙酸或乳酸或者其碱金属盐或碱性金属盐 (alkaline metal salt) (通常为羟基乙酸或 2- 卤代 - 乙酸) 与选自胺、醇和氨基醇中的至少一员反应。醇可具有式 R^1OH , 其中 R^1 可以独立地为通常含有 4-30, 或 6-20, 或 8-18 个碳原子的烷基。

[0022] 在一个实施方案中, 本发明提供一种如本文所公开的润滑内燃机的方法, 其中铝合金可以为共晶或过共晶铝合金 (例如衍生自硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料的那些)。

[0023] 在一个实施方案中, 本发明提供一种如本文所述润滑内燃机的方法, 其中内燃机具有钢表面。通常, 用于润滑钢表面的润滑组合物可以为包含具有润滑粘度的油和通过如下方法得到 / 可得到的化合物的润滑组合物, 所述方法包括使羟基乙酸、2- 卤代 - 乙酸或乳酸或者其碱金属盐或碱性金属盐 (alkaline metal salt) (通常为羟基乙酸或 2- 卤代 - 乙酸) 与选自胺、醇和氨基醇中的至少一员反应。

[0024] 在一个实施方案中, 本发明提供一种如本文所公开的润滑内燃机的方法, 其中内燃机具有具有铝合金、铝复合物或钢 (即含铁) 表面的气缸腔、气缸柱或活塞环。

[0025] 在一个实施方案中, 本发明提供以上化合物作为抗磨剂、摩擦改进剂或者铅或铜 (通常为铅) 腐蚀抑制剂的用途。

[0026] 在一个实施方案中, 本发明提供以上化合物在内燃机润滑剂中作为抗磨剂、摩擦改进剂 (特别用于提高燃料经济性) 或者铅或铜 (通常为铅) 腐蚀抑制剂的用途。

[0027] 抗磨性能或摩擦性能可例如由通过如下方法得到 / 可得到的化合物提供, 所述方法包括使羟基乙酸、2- 卤代 - 乙酸或乳酸或者其碱金属盐或碱性金属盐 (alkaline metal salt) (通常为羟基乙酸或 2- 卤代 - 乙酸) 与选自胺、醇和氨基醇中的至少一员反应。

[0028] 铅或铜腐蚀可例如由通过如下方法得到 / 可得到的化合物提供, 所述方法包括使羟基乙酸、2- 卤代 - 乙酸或者其碱金属盐或碱性金属盐 (alkaline metal salt) 或者乳酸 (通常为羟基乙酸或 2- 卤代 - 乙酸) 与至少一种醇反应, 其中醇可以为烷氧基醇或苯氧基醇。

[0029] 发明详述

[0030] 本发明提供如上所述润滑组合物和润滑发动机的方法。

[0031] 如本文所述化合物也可通过如下方法得到 / 可得到, 所述方法包括使乳酸或羟基乙酸与单醇或单胺反应。通常这类化合物可类似于式 (1) (参见下面) 表示的化合物。

[0032] 单醇可包括多种具有 4-30, 或 6-20, 或 8-18 个碳原子的醇。醇包括丁醇、2- 甲基戊醇、2- 丙基庚醇、2- 丁基辛醇、2- 乙基己醇、辛醇、壬醇、异辛醇、异壬醇、2- 叔丁基庚醇、3- 异丙基庚醇、癸醇、十一醇、5- 甲基十一醇、十二醇、2- 甲基十二醇、十三醇、5- 甲基十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、2- 甲基十六醇、十七醇、5- 异丙基十七醇、4- 叔丁基十八醇、5- 乙基十八醇、3- 异丙基十八醇、十八醇、十九醇、二十醇、鲸蜡基二十醇、硬脂基二十醇、二十二醇和 / 或二十烷基三十四醇。其它有用的单醇包括油醇、硬脂醇、椰油醇、牛脂醇或其混合物。

[0033] 市售醇包括 Monsanto 的 Oxo **Alcohol**[®] 7911、Oxo **Alcohol**[®] 7900 和 Oxo **Alcohol**[®] 1100 ; ICI 的 **Alphanol**[®] 79 ; Condea (现在的 Sasol) 的 **Nafol**[®] 1620、**Alfol**[®] 610 和 **Alfol**[®] 810 ; Ethyl Corporation 的 **Epal**[®] 610 和 **Epal**[®] 810 ; Shell AG 的

Linevol[®] 79、**Linevol**[®] 911 和 **Dobanol**[®] 25L ;Condea Augusta, Milan 的 **Lial**[®] 125 ; Henkel KGaA (现在的Cognis) 的**Dehydadr**[®]和**Lorol**[®]以及Ugine Kuhlmann的**Linopol**[®] 7-11 和**Acropol**[®] 91。

[0034] 单胺可包括多种具有 4-30, 或 6-20, 或 8-18 个碳原子的胺。单胺可包括丁胺、2-甲基戊胺、2-丙基庚胺、2-丁基辛胺、2-乙基己胺、辛胺、壬胺、异辛胺、异壬胺、2-叔丁基庚胺、3-异丙基庚胺、癸胺、十一胺、5-甲基十一胺、十二胺、2-甲基十二胺、十三胺、5-甲基十三胺、十四胺、十五胺、十六胺、2-甲基十六胺、十七胺、5-异丙基十七胺、4-叔丁基十八胺、5-乙基十八胺、3-异丙基十八胺、十八胺、十九胺、二十胺、鲸蜡基二十胺、硬脂基二十胺、二十二胺和 / 或二十烷基三十四胺。其它有用的单胺包括油胺、硬脂胺、椰油胺、牛脂胺或其混合物。

[0035] 如本文所述化合物也可通过如下方法得到 / 可得到, 所述方法包括使羟基乙酸、2- 卤代 - 乙酸或乳酸或者其碱金属盐或碱性金属盐 (alkaline metal salt) (通常为羟基乙酸或 2- 卤代 - 乙酸) 与至少一种胺或醇反应, 其中醇可以为二醇、三元醇或更高级多元醇, 且其中胺可以为二胺、三胺或更高级多胺。醇或胺组分还可包括一种或多种单醇或单胺。通常, 这类化合物可类似于式 (2) (参见下文) 表示的化合物。

[0036] 反应二醇、三醇或四醇可包括 1, 2, 7, 8- 辛四醇、2- 丁基 -1, 3- 辛二醇、2- 丁基 -1, 3- 壬二醇、1, 2, 3- 庚三醇、1, 2- 丁二醇、新戊二醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、1, 2- 己二醇、1, 2- 辛二醇、1, 2, 癸二醇、1, 2- 十二烷二醇、1, 2- 癸二醇、1, 2- 十四烷二醇、1, 2- 十六烷二醇、1, 2- 十八烷二醇、1, 2- 二十烷二醇、2- 乙基 -1, 3- 己二醇、2- 丁基 -2- 乙基 -1, 3- 丙二醇、甘油或乙二醇或其混合物。

[0037] 氨基醇可包括乙醇胺、异丙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙基乙醇胺、二甲基乙醇胺、二丁基乙醇胺、3- 氨基 -1, 2- 丙二醇 ; 丝氨酸 ; 2- 氨基 -2- 甲基 -1, 3- 丙二醇 ; 三 (羟甲基) - 氨基甲烷 ; N- 甲基葡萄糖胺、1- 氨基 -1- 脱氧 -D- 山梨糖醇 ; 二乙醇胺 ; 二异丙醇胺 ; N- 甲基 -N, N- 二乙醇胺 ; 三乙醇胺 ; N, N, N', N' - 四 (2- 羟基丙基) 乙二胺、2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 二甲基氨基 - 甲基 -1- 丙二醇、2- 氨基 -2- 乙基 -1, 3- 丙二醇、2- 氨基 -2- 甲基 -1, 3- 丙二醇、2- 氨基 -1- 丁醇及其混合物。

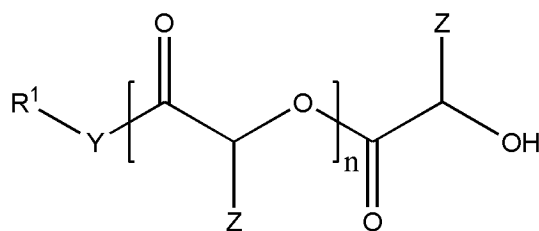
[0038] 烷氧基醇或苯氧基醇可包括油基乙氧基化物、月桂基乙氧基化物、硬脂基乙氧基化物、椰油基乙氧基化物、牛脂基乙氧基化物、油基丙氧基化物、月桂基丙氧基化物、硬脂基丙氧基化物、椰油基丙氧基化物、牛脂基丙氧基化物、苯基乙氧基化物、叔丁基苯基乙氧基化物、叔丁基苯基丙氧基化物或其混合物。

[0039] 式 (1) - 式 (3) 的化合物

[0040] 在一个实施方案中, 如通过本文所述方法得到的化合物可由式 (1) 化合物或其混合物表示。在一个实施方案中, 通过本文所述方法得到的化合物可由式 (2) 或其混合物表示。在一个实施方案中, 如通过本文所述方法得到的化合物可由式 (3) 或其混合物表示。

[0041] 通过本文所述方法得到 / 可得到的化合物可由式 (1) 或式 (2) 或式 (3) 表示 :

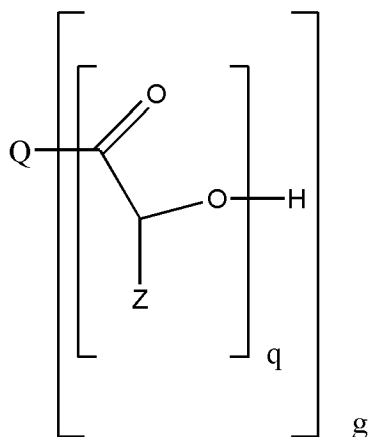
[0042]



式(1)

[0043] 或

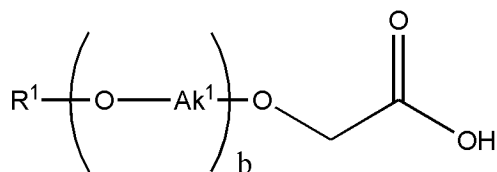
[0044]



式(2)

[0045] 或

[0046]



式(3)

[0047] 其中：

[0048] Y 可独立地为氧或 $>\text{NH}$ 或 $>\text{NR}^1$ ；[0049] R^1 可独立地为通常含有 4-30, 或 6-20, 或 8-18 个碳原子的烃基；

[0050] Z 可以为氢或甲基（当 Z = 氢时, 化合物可衍生自羟基乙酸, 当 Z = 甲基时, 化合物可衍生自乳酸, 通常 Z 可以为氢）；

[0051] Q 可以为二醇、三元醇或更高级醇、二胺、三胺或更高级多胺, 或氨基醇的残基（通常 Q 可以为二醇、二胺或氨基醇）；

[0052] g 可以为 2-6, 或 2-3, 或 2；

[0053] q 可以为 1-4, 或 1-3 或 1-2；

[0054] n 可以为 0-10、0-6、0-5、1-4 或 1-3（当 n 为 0 以上时, 化合物可描述为二聚物（当 n = 1 时）、三聚物（当 n = 2 时）或更高级低聚物（当 n = 3-10 时））。在一个实施方案中, n 可以为 1-4, 或 1-3。在一个实施方案中, n = 1 且化合物可以为二聚物；且

[0055] Ak^1 可以为含有 1-5, 或 2-4 或 2-3 个碳原子的亚烷基（通常为亚乙基）；且 b 可以

为 1-10, 或 2-8, 或 4-6, 或 4。

[0056] 通过本文所述方法制备的化合物可被认为与可由式 (1) 或式 (2) 衍生的那些相同。在一个实施方案中, 醇可以为单醇或二醇, 或其中胺可以为单胺或多胺 (通常为二胺) 或氨基醇。通常二醇、二胺或氨基醇具有以容许 1,2- 或 1,3-、1,4- (通常为 1,2- 或 1,3-) 取代的方式连接在碳原子上的羟基或氨基。

[0057] 在不同的实施方案中, 式 (1) 或式 (2) 化合物可具有等于氢的 Z, 或 n 可以为 0-5、1-4 或 1-3, 或者 R¹ 可以为链烷基 (链烯基) 或环烷基。

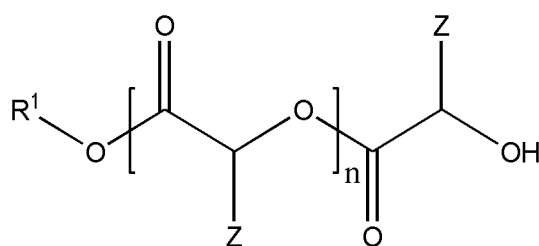
[0058] 在一个实施方案中, 式 (1) 化合物可具有等于氢的 Z 且 n 可以为 1-4 或 1-3。

[0059] 在一个实施方案中, 式 (1)-式 (3) 化合物可基本由碳、氧、氮和氢组成。

[0060] 在一个实施方案中, 式 (1)-式 (3) 化合物可不含硫或磷。

[0061] 在一个实施方案中, 式 (1) 化合物可由式 (1a) 表示:

[0062]



式(1a)

[0063] 其中:

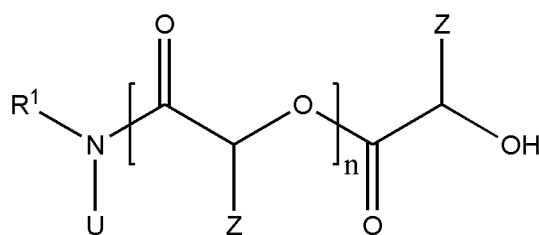
[0064] R¹ 可以为通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 个碳原子的烃基;

[0065] Z 可以为氢或甲基 (当 Z = 氢时, 化合物可衍生自羟基乙酸, 当 Z = 甲基时, 化合物可衍生自乳酸); 且

[0066] n 可以为 0-10、0-6、0-5、1-4 或 1-3。

[0067] 在一个实施方案中, 式 (1) 化合物可由式 (1b) 表示:

[0068]



式(1b)

[0069] 其中:

[0070] R¹ 可独立地为通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 个碳原子的烃基;

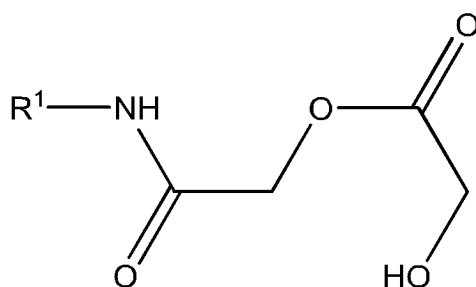
[0071] Z 可以为氢或甲基 (当 Z = 氢时, 化合物可衍生自羟基乙酸, 当 Z = 甲基时, 化合物可衍生自乳酸);

[0072] U 可以为氢或 R¹; 且

[0073] n 可以为 0-10、0-6、0-5、1-4 或 1-3。

[0074] 在式 (1b) 中, 当 Z = 氢, n = 1, U = 氢时, 所得化合物可由式 (1b) (i) 表示:

[0075]



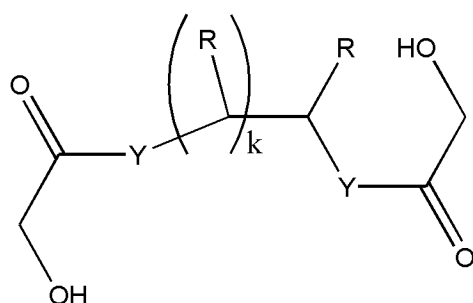
式(1b)(i)

[0076] R^1 可独立地为通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 个碳原子的烃基。

[0077] 这类化合物的实例包括油基羟乙酰胺-甘醇酸酯、硬脂基羟乙酰胺-甘醇酸酯、椰油基羟乙酰胺-甘醇酸酯、牛脂基油基羟乙酰胺-甘醇酸酯或其混合物。

[0078] 在一个实施方案中,式(2)化合物可由式(2a)表示:

[0079]



式(2a)

[0080] 其中:

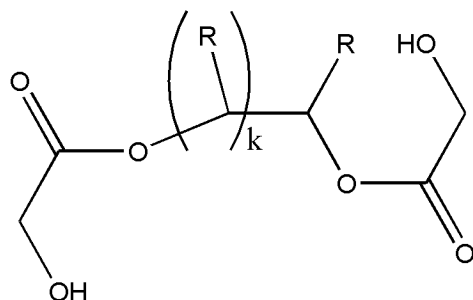
[0081] R 各自可独立地为氢或通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 或 8-16 个碳原子的烃基;

[0082] k 可以为 1-4, 或 1-3、1-2 或 1; 且

[0083] Y 可独立地为氧或 $>NH$ 或 $>NR^1$ 。

[0084] 在一实施方案中, Y 可以为氧, 式(2a)化合物(通常通过二醇与羟基乙酸反应而得到)且该化合物可由式(2b)表示:

[0085]



式(2b)

[0086] 其中 k 可以为 1-4 或 1-2 或 1; 且

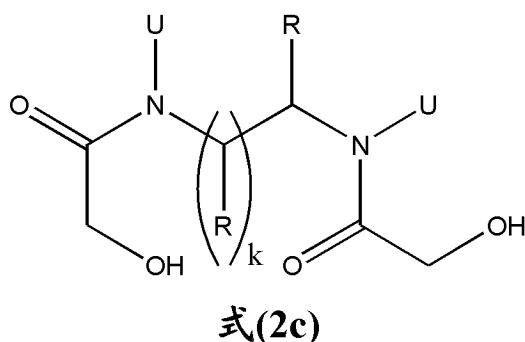
[0087] R 各自可独立地为氢或通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 或 8-16 个碳原子的烃基。

[0088] 对于式(2a)化合物, 这些可由二醇如二羟基乙酸酯, 包括二甘醇酸 1,2-十二烷二醇酯、二甘醇酸 2-癸二醇酯、二甘醇酸 2-十四烷二醇酯或其混合物制备。

[0089] 在一个实施方案中, Y 可以为 $>NH$ 或 $>NR^1$, 式(2a)化合物(通常通过二胺与羟

基乙酸反应而得到)且化合物可由式(2c)表示:

[0090]



[0091] 其中:

[0092] U 可以为氢或 R^1 ,

[0093] R^1 可以为通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 个碳原子的烷基;

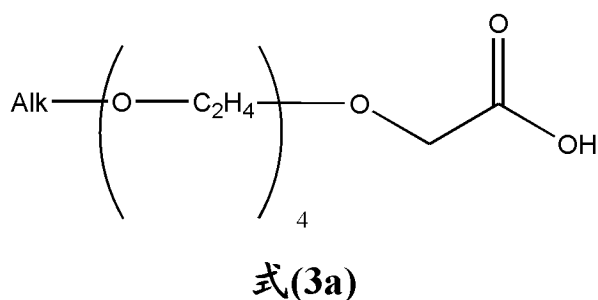
[0094] R 各自可独立地为氢或通常含有 4-30 或 6-20 或 8-18 或 8-16 个碳原子的烷基;且

[0095] k 可以为 1-4 或 1-3。

[0096] 对于式(2a)化合物,这些可由二胺如“Duomeen™”系列胺(可由 Akzo Nobel 得到)或其混合物制备。Duomeen 可以为 Duomeen T 或 Duomeen O。二胺可通过将单胺加成于丙烯腈上,其后使用例如 H_2 在 Pd/C 催化剂作用下使所得腈催化还原以产生二胺而制备。

[0097] 式(3)化合物可由烷氧基醇或苯氧基醇与 2- 卤代-乙酸(或者其碱金属盐或碱性金属盐(alkaline metal salt))反应而得到。2- 卤代-乙酸可以为氯乙酸或溴乙酸或碘乙酸或其混合物。氯乙酸或溴乙酸或碘乙酸也可以为其钠、锂或钾盐的形式。在一个实施方案中,式(3)化合物可衍生自与烷氧基醇或苯氧基醇反应的 2- 氯乙酸钠或 2- 氯乙酸。式(3)所述类型的化合物和它们的制备方法公开于 WO 2009/040370、EP 1 354 905 和 EP 1 061 064(所有均归于 Clariant G.m.b.H)中。衍生自烷氧基醇的化合物可包括式(3a)表示的化合物:

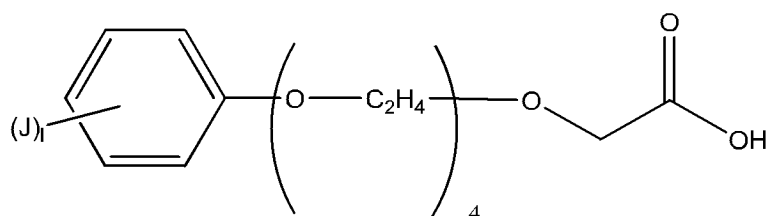
[0098]



[0099] 其中基团 alk 可以为 C_{8-18} 或 C_{10-18} 烷基或亚烷基(烷基可例如包括月桂基、油基、硬脂基、牛脂基、椰油基或其混合物)。

[0100] 衍生自烷氧基醇的化合物可包括式(3b)表示的化合物:

[0101]



式(3b)

[0102] 其中 J 可以为线性或支化烷基（通常具有 4-20, 或 4-12, 或 4-8 个碳原子, 例如叔丁基或 2-乙基己基）; 且

[0103] 1 为 0-5 或 0-2 或 0-1。

[0104] 制备本发明化合物的反应可以在多种不同的反应条件下进行。反应可在 70-200℃ 或 90-180℃ 或 100-160℃ 的反应温度下进行。反应可在惰性气氛中, 例如在氮气或氩气, 通常氮气下进行。反应可在溶剂的存在或不存在下（通常包括溶剂）进行。溶剂包括芳族烃溶剂。反应可在催化剂的不存在或存在下（通常在催化剂的存在下）进行。催化剂可包括甲烷磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸或 C₁₂H₂₅-烷基苯磺酸。催化剂还可包括钛、锆或铝的金属盐, 其具有氯、溴、碘或烷氧化物（其中烷氧化物上的烷基具有 1-20 或 1-4 个碳原子）或其混合物的抗衡离子。催化剂还可包括式 HO-(P(O)(OH)O)_e-H 的磷酸盐, 其中 e 可以为 1-5 或 2-5。在一个实施方案中, 催化剂可以为磺酸, 通常为甲烷磺酸。

[0105] 芳族烃溶剂的实例包括芳族烃溶剂, 包括 Shell solv **AB**[®]（可由 Shell Chemical Company 市购）; 和甲苯萃取物、二甲苯 Aromatic 200、Aromatic 150、Aromatic 100、Solvesso 200、Solvesso 150、Solvesso 100、HAN **857**[®]（所有均由 Exxon Chemical Company 市购）, 或其混合物。其它芳族烃溶剂包括二甲苯、甲苯或其混合物。

[0106] 具有润滑粘度的油

[0107] 润滑组合物包含具有润滑粘度的油。这类油包括天然和合成油, 衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油, 未精炼、精炼和再精炼油或其混合物。未精炼、精炼和再精炼油的更详细描述在国际出版物 W02008/147704, 第 [0054]-[0056] 段中提供。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述于 W02008/147704 第 [0058]-[0059] 段中。合成油还可通过费托反应制备, 通常可以为加氢异构的费托法合成的烃或蜡。在一个实施方案中, 油可通过费托法气-至-液合成程序制备以及其它气-至-液油。

[0108] 具有润滑粘度的油也可如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”的 2008 年 4 月版本, 第 1.3 部分, 小标题 1.3. “Base Stock Categories”所述定义。在一个实施方案中, 具有润滑粘度的油可以为 API 组 I、或组 II 或组 III 或组 IV 油。在一个实施方案中, 具有润滑粘度的油可以为 API 组 II 或组 III 油。

[0109] 存在的具有润滑粘度的油的量通常为在从 100 重量%中减去本发明化合物和其它性能添加剂的量之和以后的余数。

[0110] 润滑组合物可以为浓缩物和 / 或完全配制润滑剂的形式。如果本发明润滑组合物（包含本文所公开的添加剂）为浓缩物的形式（其可与其它油组合形成全部或部分最终润滑剂）, 则这些添加剂与具有润滑粘度的油和 / 或与稀释油之比为 1 : 99-99 : 1 重量, 或

80 : 20-10 : 90 重量。

[0111] 其它性能添加剂

[0112] 组合物任选包含其它性能添加剂。其它性能添加剂包括以下中的至少一种：金属减活剂、粘度改进剂、清净剂、摩擦改进剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、特压剂、抗氧化剂、抑泡剂、反乳化剂、倾点下降剂、密封溶胀剂及其混合物。通常，完全配制润滑油含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0113] 在一个实施方案中，润滑组合物进一步包含其它添加剂。在一个实施方案中，本发明提供进一步包含分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂中的至少一种或其混合物的润滑组合物。

[0114] 本发明分散剂可以为琥珀酰亚胺分散剂或其混合物。在一个实施方案中，分散剂可作为单一分散剂存在。在一个实施方案中，分散剂可作为两种或三种不同分散剂的混合物存在，其中至少一种可以为琥珀酰亚胺分散剂。

[0115] 琥珀酰亚胺分散剂可衍生自脂族多胺或其混合物。脂族多胺可以为脂族多胺如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或其混合物。在一个实施方案中，脂族多胺可以为亚乙基多胺。在一个实施方案中，脂族多胺可选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚及其混合物。

[0116] 分散剂可以为 N- 取代的长链链烯基琥珀酰亚胺。N- 取代的长链链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺。通常衍生出聚异丁烯琥珀酸酐的聚异丁烯具有 350-5000 或 550-3000 或 750-2500 的数均分子量。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备方法例如公开于美国专利 3, 172, 892、3, 219, 666、3, 316, 177、3, 340, 281、3, 351, 552、3, 381, 022、3, 433, 744、3, 444, 170、3, 467, 668、3, 501, 405、3, 542, 680、3, 576, 743、3, 632, 511、4, 234, 435、Re 26, 433 和 6, 165, 235、7, 238, 650 和欧洲专利申请 0 355 895 A 中。

[0117] 也可将分散剂通过常规方法通过与任何多种试剂反应而后处理。其中，这些为硼化合物、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。

[0118] 分散剂可以以润滑组合物的 0.01-20 重量%或 0.1-15 重量%或 0.1-10 重量%或 1-6 重量%存在。

[0119] 在一个实施方案中，本发明润滑组合物进一步包含分散剂粘度改进剂。分散剂粘度改进剂可以以润滑组合物的 0-5 重量%或 0-4 重量%或 0.05-2 重量%存在。

[0120] 分散剂粘度改进剂可包括官能化聚烯烃，例如已用酰化剂如马来酸酐和胺官能化的乙烯-丙烯共聚物；用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯，或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物。分散剂粘度改进剂的更详细描述公开于国际公开 W02006/015130 或美国专利 4, 863, 623 ;6, 107, 257 ;6, 107, 258 和 6, 117, 825 中。在一个实施方案中，分散剂粘度改进剂可包括美国专利 4, 863, 623 (参见第 2 栏第 15 行至第 3 栏第 52 行) 或国际公开 W02006/015130 (参见第 2 页第 [0008] 段) 和第 [0065]-[0073] 段所述的制备实施例) 中所述那些。

[0121] 在一个实施方案中，摩擦改进剂可选自胺的长链脂肪酸衍生物、长链脂肪酯，或长链脂肪环氧化物；脂肪咪唑啉；烷基磷酸的胺盐；酒石酸脂肪烷基酯；脂肪烷基酒石酰亚胺；和脂肪烷基酒石酰胺。摩擦改进剂可以以润滑组合物的 0-6 重量%，或 0.05-4 重量%，

或 0.1-2 重量%存在。

[0122] 在一个实施方案中,本发明提供一种进一步包含含磷抗磨剂的润滑组合物。通常,含磷抗磨剂可以为二烷基二硫代磷酸锌或其混合物。二烷基二硫代磷酸锌是本领域中已知的。抗磨剂可以以润滑组合物的 0-15 重量%,或 0.1-10 重量%,或 0.5-5 重量%存在,并可以以与提供本文他处所述的所需低磷含量一致的量使用。

[0123] 在一个实施方案中,本发明提供一种进一步包含钼化合物的润滑组合物。钼化合物可选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐及其混合物。钼化合物可提供具有 0-1000ppm 或 5-1000ppm 或 10-750ppm、5-300ppm,或 20-250ppm 钼的润滑组合物。

[0124] 在一个实施方案中,本发明提供一种进一步包含过碱性清净剂的润滑组合物。过碱性清净剂可选自不含硫的酚盐、含硫的酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。通常,过碱性清净剂可以为酚盐、含硫的酚盐、磺酸盐、salixarate 和水杨酸盐的钠、钙或镁盐。过碱性酚盐和水杨酸盐通常具有 180-450TBN 的总碱值。过碱性磺酸盐通常具有 250-600 或 300-500 的总碱值。过碱性清净剂是本领域中已知的。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以为美国专利申请 2005065045(授权为 US 7,407,919) 的第 [0026]-[0037] 段所述的金属比为至少 8 的主要线性烷基苯磺酸盐。主要线性烷基苯磺酸盐清净剂可特别用于帮助改进燃料经济性。过碱性清净剂是本领域已知的。过碱性清净剂可以以润滑组合物的 0-15 重量%,或 0.1-10 重量%,或 0.2-8 重量%存在。

[0125] 在一个实施方案中,润滑组合物包含抗氧化剂或其混合物。抗氧化剂可以以润滑组合物的 0-15 重量%或 0.1-10 重量%或 0.5-5 重量%存在。

[0126] 抗氧化剂包括硫化烯烃、烷基化二苯胺(通常为二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、受阻酚、钼化合物(例如二硫代氨基甲酸钼),或其混合物。

[0127] 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。酚基可以进一步被烃基(通常为线性或支化烷基)和/或连接在第二个芳基上的桥联基团取代。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-2,6-二叔丁基苯酚或 4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚或 4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚。在一个实施方案中,受阻酚抗氧化剂可以为酯,可包括例如来自 Ciba 的 Irganox™ L-135。在美国专利 6,559,105 中找到了合适的含酯受阻酚抗氧化剂化学的更详细描述。

[0128] 合适摩擦改进剂的实例包括胺的长链脂肪酸衍生物、酯或环氧化物;脂肪咪唑啉,例如羧酸和聚亚烷基-多胺的缩合产物;烷基磷酸的胺盐;酒石酸脂肪烷基酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;或脂肪烷基酒石酰胺。

[0129] 摩擦改进剂还可包括材料如硫化脂肪化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、向日葵油或多元醇与脂族羧酸的单酯。

[0130] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可选自胺的长链脂肪酸衍生物、酯或环氧化物;酒石酸脂肪烷基酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。酒石酸脂肪烷基酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。

[0131] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以为长链脂肪酸酯。在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为单酯,在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为(三)甘油酯。

[0132] 其它性能添加剂如腐蚀抑制剂包括作为 W02006/047486 出版的美国申请 US05/038319 第 5-8 段中所述那些、辛酸辛酸盐、十二碳烯基琥珀酸或酐和脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物。在一个实施方案中,腐蚀抑制剂包括**Synalox[®]**腐蚀抑制剂。**Synalox[®]**腐蚀抑制剂可以为氧化丙烯的均聚物或共聚物。**Synalox[®]**腐蚀抑制剂更详细地描述于 Dow Chemical Company 出版的产品手册 Form No. 118-01453-0702 AMS 中。该产品手册标题为“SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications”。

[0133] 可使用金属减活剂,包括苯并三唑(通常为甲苯基三唑)的衍生物、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或 2-烷基二硫代苯并噻唑;抑泡剂,包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选乙酸乙烯酯的共聚物;反乳化剂,包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)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。可用于本发明组合物中的抑泡剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选乙酸乙烯酯的共聚物;反乳化剂,包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物。

[0134] 可用于本发明组合物中的倾点下降剂包括聚 α 烯烃、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。

[0135] 在不同的实施方案中,润滑组合物可具有如下表所述的组成。

[0136]

添加剂	实施方案(重量%)		
	A	B	C
本文公开的化合物	0.01-5	0.1-3	0.2-1.5
分散剂	0.05-12	0.75-8	0.5-6
分散剂粘度改进剂	0-5	0-4	0.05-2
过碱性清净剂	0-15	0.1-10	0.2-8
抗氧化剂	0-15	0.1-10	0.5-5
抗磨剂	0-15	0.1-10	0.3-5
摩擦改进剂	0-6	0.05-4	0.1-2
粘度改进剂	0-10	0.5-8	1-6
任何其它性能添加剂	0-10	0-8	0-6
具有润滑粘度的油	余量至 100 %	余量至 100 %	余量至 100 %

[0137] 工业应用

[0138] 润滑组合物可用于内燃机中。内燃机可具有或不具有废气再循环系统。内燃机可安装有排放控制系统或涡轮增压器。排放控制系统的实例包括柴油颗粒物过滤器(DPF),或使用选择性催化还原(SCR)的系统。

[0139] 在一个实施方案中,内燃机可以为柴油机(通常为重型柴油机)、汽油机、天然气发动机或混合汽油/醇发动机。在一个实施方案中,内燃机可以为柴油机,在另一实施方案中为汽油机。

[0140] 内燃机可以为 2 冲程或 4 冲程发动机。合适的内燃机包括船用柴油机、航空用活塞式发动机、低负荷柴油机及汽车和卡车发动机。

[0141] 用于内燃机的润滑剂组合物可适于任何发动机润滑剂而不管硫、磷或硫酸盐灰 (ASTM D-874) 含量。机油润滑剂的硫含量可以为 1 重量%或更少, 或 0.8 重量%或更少, 或 0.5 重量%或更少, 或 0.3 重量%或更少。在一个实施方案中, 硫含量可以为 0.001-0.5 重量%, 或 0.01-0.3 重量%。磷含量可以为 0.2 重量%或更少, 或 0.12 重量%或更少, 或 0.1 重量%或更少, 或 0.085 重量%或更少, 或 0.08 重量%或更少, 或甚至 0.06 重量%或更少, 0.055 重量%或更少, 或 0.05 重量%或更少。在一个实施方案中, 磷含量可以为 100-1000ppm, 或 200-600ppm。总硫酸盐灰含量可以为 2 重量%或更少, 或 1.5 重量%或更少, 或 1.1 重量%或更少, 或 1 重量%或更少, 或 0.8 重量%或更少, 或 0.5 重量%或更少, 或 0.4 重量%或更少。在一个实施方案中, 硫酸盐灰含量可以为 0.05-0.9 重量%, 或 0.1-0.2 重量%或至 0.45 重量%。

[0142] 在一个实施方案中, 润滑组合物可以为机油, 其中润滑组合物可表征为具有 (i) 0.5 重量%或更少的硫含量, (ii) 0.1 重量%或更少的磷含量和 (iii) 1.5 重量%或更少的硫酸盐灰含量中的至少一个。

[0143] 以下实施例提供对于本发明的阐述。这些实施例不是穷举的, 且不意欲限制本发明的范围。

实施例

[0144] 制备实施例 1 (EX1) 为 1,2- 十二烷二醇二甘醇酸酯。1L 凸缘烧瓶装配有 PTFE 垫圈、凸缘盖、提供 200cm³/min 的氮气流体的氮气入口、热电偶、具有 PTFE 压盖的顶部搅拌器 (overhead stirrer) 和具有双壁水冷冷凝器的迪安-斯达克榻分水器。将烧瓶中装入羟基乙酸 (105.77g)、甲苯 (250g)、1,2- 十二烷二醇 (190.9g) 和甲烷磺酸 (6.45g)。将反应加热至 105°C, 在 50°C 下开始以 200rpm 搅拌并当反应变得均匀时提高至 350rpm。当温度达到 105°C 时, 开始在迪安-斯达克榻分水器中收集乳状溶液并分离。收集第一 100ml 流体并丢弃。将温度提高至 135°C, 并持续回流 18 小时。装配烧瓶以真空汽提并将真空逐步提高至 50mm Hg (相当于 6kPa) 并保持 1 小时。将烧瓶内容物冷却至 70°C 并释放真空。转移粘性有色油, 同时热以产生 248.97g 产物。

[0145] 制备实施例 2 (EX2) 为甘醇酸油酯。建立装配有机械搅拌器、热电偶、表面下氮气喷射管和具有冷凝器的迪安-斯达克榻分水器的 2L 圆底凸缘烧瓶。将 69.98g 羟基乙酸、246.58g 油醇和 750cm³ 二甲苯装入烧瓶中。然后加入 6.28g 甲烷磺酸并将反应在壳套上搅拌加热至 145°C。使二甲苯回流 3 小时。然后除去热并随着氮气洗涤冷却过夜。然后在旋转蒸发器上汽提溶剂。然后将产物在烘箱中在 100°C 下加热, 导致固体熔融。反应产生 300g 产物。

[0146] 制备实施例 3 (EX3) 为油基羟乙酰胺甘醇酸酯。在 250cm³ 圆底烧瓶中装入 20g 甲苯、50g 油胺和 28.43g 羟基乙酸。然后将烧瓶在氮气气氛 (200cm³/min 的流速) 下加热至 100°C。然后将烧瓶保持在 100°C 并以 250rpm 的搅拌速度搅拌 18 小时。然后将烧瓶加热至 110°C 并搅拌 2 小时。然后将烧瓶加热至 130°C 并搅拌 4 小时。然后将烧瓶加热至 150°C 并在冷却至环境以前搅拌 4 小时。反应得到 69.4g。

[0147] 制备实施例 4(EX4) 为油醇羟基乙酸酯 (1 : 2.5 摩尔比)。在装配有顶部搅拌器、热电偶套管、具有氮气管线的表面下入口和具有冷凝器的迪安-斯达克榻分水器的 1L 四颈烧瓶中装入 250g 油醇、176.8g 羟基乙酸、150g 甲苯。然后将烧瓶在氮气气氛 (200cm³/min 的流速) 下加热至 120℃ 并以 250rpm 搅拌。然后加入 6.4g 甲烷磺酸并将烧瓶加热至 135℃ 并搅拌 26 小时。然后将烧瓶加热至 150℃ 并保持 2 小时。然后将烧瓶在 6kPa (相当于 50mm Hg) 的压力下经 2 小时真空蒸馏。然后将烧瓶冷却至环境, 得到 258.3g 暗色蜡质固体产物。

[0148] 制备实施例 5(EX5) 为聚甘醇酸油酯 (1 : 4 摩尔比)。EX5 类似于 EX4, 不同之处在于羟基乙酸的量代替 2.5 摩尔为每摩尔油醇 4 摩尔羟基乙酸。

[0149] 制备实施例 6(EX6) 为甘醇酸硬脂酯, 以类似于 EX2 的方式制备, 不同之处在于基于 1 摩尔的量的油醇用硬脂醇代替。

[0150] 制备实施例 7(EX7) 为甘醇酸 2-乙基己酯。在装配有顶部搅拌器、热电偶套管、具有氮气管的表面下入口和具有冷凝器的迪安-斯达克榻分水器的 1L 四颈烧瓶中装入 200g 2-乙基己醇、11.2g 羟基乙酸、300g 甲苯。然后将烧瓶在氮气气氛 (200cm³/min 的流速) 下加热至 130℃ 并以 250rpm 搅拌 3 小时。然后加入 10.1g 甲烷磺酸并将烧瓶加热至 135℃ 并搅拌 16 小时。然后在加入 200cm³ 碳酸氢钠溶液以前将烧瓶冷却至环境。然后将产物用 1.6L 二氯甲烷萃取至 150℃ 并保持 2 小时, 其后用饱和碳酸氢钠溶液 (100cm³)、水 (2×200cm³) 洗涤并经磺酸镁干燥。所得产物为无色油 (250.6g)。

[0151] 制备实施例 7(EX7) 为 2-乙基己基羟乙酰胺。在装配有顶部搅拌器、热电偶套管、具有氮气管的表面下入口和具有冷凝器的迪安-斯达克榻分水器的 1L 四颈烧瓶中装入 200g 2-乙基己胺、114.7g 羟基乙酸、200g 二甲苯。然后将烧瓶在氮气气氛 (200cm³/min 的流速) 下加热至 150℃ 并以 250rpm 搅拌 3 小时。然后将烧瓶在 6kPa (相当于 50mm Hg) 的压力下经 3 小时真空蒸馏。然后将烧瓶冷却至环境, 得到 214.3g 暗色蜡质固体产物。

[0152] 实施例 8(EX8) 为由 Aldrich 得到的羟基乙酸乙氧基化物油醚 (CAS 号 57635-48-0)。

[0153] 实施例 9(EX9) 为由 Aldrich 得到的羟基乙酸乙氧基化物月桂醚 (CAS 号 220622-96-8)。

[0154] 实施例 10(EX10) 为由 Aldrich 得到的羟基乙酸乙氧基化物叔丁基苯醚 (CAS 号 104909-82-2)。

[0155] SAE 15W-30 发动机润滑剂

[0156] 制备一系列 SAE 15W-30 发动机润滑剂, 其含有抗氧化剂 (混合受阻酚和烷基化二苯胺)、0.5 重量% 二烷基二硫代磷酸锌、清净剂混合物 (包括磺酸钙和苯酚钙)、琥珀酰亚胺分散剂并进一步含有 0.25 重量%, 或 0.50 重量%, 或 1.0 重量% 的 EX1-EX10 的产物。

[0157] 对比例 1(CE1) 为与上述那些相同的 SAE 5W-30 润滑剂, 不同之处在于它不包含实施例 EX1-EX6 的产物。

[0158] 对比例 2(CE2) 为与 CE1 相同的 SAE 5W-30 润滑剂, 不同之处在于它含有 0.5 重量% 酒石酸脂肪酯。CE2 类似于 W02005087904 的实施例 21, 不同之处在于将酒石酸二丁酯用酒石酸脂肪酯代替。

[0159] 试验 1:HFRR 中的摩擦性能

[0160] 在可由 PCS Instruments 得到的程序升温高频往复试验机 (HFRR) 中评估 SAE

5W-30 的边界润滑摩擦性能和磨损。用于评估的 HFRR 条件为 500g 载荷、75 分钟持续时间、1000 微米冲程、20 赫兹频率,和在 40℃ 下 15 分钟,其后以 2℃ / 分钟的速率升高至 160℃ 的温度曲线。上部试样为 6mm 直径钢球 (ANSI E-52100, Rockwell ‘C’ 硬度 58-66 且表面抛光 $R_a < 0.05 \mu m$),下部试样为平坦钢盘 (ANSI E-52100, Vickers “HV30” 硬度 190-210 且表面抛光 $R_a < 0.02 \mu m$) 或具有近似尺寸的铝试样。上部和下部试样一起可由 PCS Instruments(零件号 HFRSSP) 得到。然后测量摩擦系数、磨损和接触电势。摩擦系数通过测量的平行于往复方向的摩擦力除以施加的载荷而计算。接触电势通过在上部与下部试样之间施加小电势而测量。如果权器测量施加的全电势,则这为上部与下部试样之间电绝缘层的指示,这通常理解为表面上化学保护膜的形成。如果没有形成保护膜,则上部与下部试样之间存在金属与金属的接触且测量的电势降至零。中间值为部分或不完全保护膜的指示。接触电势通常表示为施加电势的百分数并称为 %膜厚度。所得磨损、摩擦系数和接触电势结果显示于下表中。

[0161]

5W-30 润滑剂实施例	实施例的产物	Fe 磨痕 (μm)	Al 磨痕 (μm)	CoF	接触电势
CE1	0	252	298	0.124	97
L1	EX1	205	219	0.117	96
L2	EX2	271	322	0.121	92
L3	EX3	218	232	0.107	96
L4	EX4	221	233	0.128	97
L5	EX5	199	249	0.112	94
L6	EX6	231	275	0.121	96
L7	EX1	196	198	0.121	96
L8	EX2	219	242	0.120	97
L9	EX3	171	195	0.084	97
L10	EX4	209	240	0.118	96
L11	EX5	179	223	0.117	97
L12	EX6	258	277	0.107	96
L13	EX1	213	169	0.123	96
L14	EX2	215	233	0.109	97

L15	EX3	181	160	0.085	97
L16	EX4	220	230	0.109	95
L17	EX5	N/M	N/M	N/M	N/M
L18	EX6	212	235	0.117	97

[0162] 脚注：

[0163] 润滑剂实施例 1-6 分别含有 0.25 重量%的 EX1-EX6 中制备的化合物。

[0164] 润滑剂实施例 7-12 分别含有 0.5 重量%的 EX1-EX6 中制备的化合物。

[0165] 润滑剂实施例 13-18 分别含有 1.0 重量%的 EX1-EX6 中制备的化合物。

[0166] 以上关于 Fe(铁)和 Al(铝)所示的磨痕结果为每试样两个实验的平均值。

[0167] 摩擦系数 (CoF) 和接触电势为每试样两个实验的平均值。

[0168] N/M 表明未测量的数据点。

[0169] 试验 2: 铅腐蚀试验

[0170] 在如 ASTM 方法 D6594-06 中所定义的铅腐蚀试验中评估上述润滑剂 (LE1-LE10 和 CL1)。测量试验结束时油中铅 (Pb) 的量并与试验开始时的量对比。油中较低的铅含量表明降低的铅腐蚀。总体上,对于各润滑剂所得的结果如下:

[0171]

润滑剂实施例	铅 (ppm)
CE2	86
EX2	72
EX5	40
EX6	66

[0172] SAE 15W-30 发动机润滑剂

[0173] 制备含有抗氧化剂 (混合物受阻酚和烷基化二苯胺)、二烷基二硫代磷酸锌、清净剂混合物 (包含磺酸钙和苯酚钙)、琥珀酰亚胺分散剂且分别进一步含有 0.1 重量%的 EX8-EX10 的一系列三种 SAE 15W-30 发动机润滑剂 (L19-L21)。组合物的特征是具有约 0.11 重量%磷、0.12 重量%锌和 0.22 重量%钙。

[0174] 对比例 3(CE3) 以类似于 L19 的配方制备,不同之处在于它不包含如 EX8-EX10 所述的甘醇酸酯。

[0175] 在如 ASTM 方法中所定义的铅腐蚀试验 (参见以上更多信息) 中评估 L19-L21 和 CE3。所得数据如下:

[0176]

润滑剂实例	铅 (ppm)
-------	---------

CE3	66
L19	50
L20	58
L21	48

[0177] 总体上,呈现的数据表明含有本发明化合物的本发明润滑组合物(例如内燃机润滑剂)提供抗磨性能、摩擦改进剂(特别是用于提高燃料经济性)性能或铅腐蚀抑制中的一种或多种。

[0178] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用,使得最终配制剂的各组分可能与起初加入的那些不同。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本发明润滑剂组合物而形成的产品可能不容易描述。然而,所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内;本发明包括通过将上述组分混合而制备的润滑剂组合物。

[0179] 如本文所用术语“链烷基(链烯基)”包括链烷基和链烯基。

[0180] 将以上涉及的文件通过引用并入本文中。除实施例中,或另外明确说明外,在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。除非另有说明,本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。然而,除非另有说明,各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0181] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言,它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:烃取代基,包括脂族、脂环族和芳族取代基;取代的烃取代基,即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团的取代基;和杂取代基,即类似地具有主要烃性质,但在环或链中含有不同于碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义描述于国际公开 W02008147704 的第 [0118]-[0119] 段中。

[0182] 尽管已关于优选实施方案解释了本发明,应当理解经阅读本说明书,其各个改进会为本领域技术人员所了解。因此,应当理解此处公开的发明意欲涵盖属于所附权利要求范围的这类改进。