



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379169 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 17

(21) 申请号 200780004669. 6

C10N 40/25(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 02. 01

C10N 30/06(2006. 01)

C10N 10/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

11/348, 031 2006. 02. 06 US

(56) 对比文件

GB 2105743 A, 1983. 03. 30, 说明书第 1 页第 49 行 - 第 23 页第 32 行 .

CN 1357609 A, 2002. 07. 10, 说明书第 1 页第

1 段 - 第 13 页第 2 段 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 08. 06

US 2003/0195128 A1, 2003. 10. 16, 说明书第

1 页第 0008 段 - 第 11 页第 0119 段 .

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/061428 2007. 02. 01

US 4237022 A, 1980. 12. 02, 说明书第 2 栏第

3 段 - 第 15 栏第 1 段 .

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/092724 EN 2007. 08. 16

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

审查员 由元

(72) 发明人 J·柯西斯 J·S·维拉多

J·R·布朗 D·E·巴雷尔

R·J·威克曼 P·E·莫热

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10M 133/16(2006. 01)

C10M 129/72(2006. 01)

C10M 163/00(2006. 01)

C10N 60/14(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

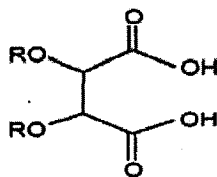
(54) 发明名称

在曲轴箱润滑油中作为燃料经济性改进剂和
抗磨添加剂的酒石酸衍生物及其制备

(57) 摘要

在低硫、低灰分和低磷的润滑剂中使用本发
明的酒石酸化合物的制剂降低磨损和摩擦以及改
善燃料经济性。

1. 一种适合用于内燃机中的低硫、低磷、低灰分的润滑剂组合物,其包含:
 - (a) 具有润滑粘度的油,和
 - (b) 由式 I 所示的物质与具有 1 至 150 个碳原子的醇或胺或其组合的缩合产物;

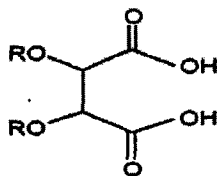


I

其中各个 R 独立地是 H 或烃基;以及其中如果 R 是 H 的话,所述缩合产物任选地通过酰化或与硼化合物反应而进一步官能化;

其中所述润滑剂组合物具有至多 1.0 重量%的硫酸盐灰分值,至多 0.08 重量%的含磷量和至多 0.4 重量%的含硫量。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述缩合产物的量是 0.05 至 5.0 重量%。
3. 权利要求 2 的组合物,其中缩合产物的量是 0.1 至 2.0 重量%。
4. 权利要求 2 的组合物,其中缩合产物的量是 0.25 至 1.25 重量%。
5. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含金属二烷基二硫代磷酸盐。
6. 权利要求 5 的组合物,其中所述金属二烷基二硫代磷酸盐是二烷基二硫代磷酸锌,其中至少 50%烷基是仲烷基。
7. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含分散剂。
8. 权利要求 7 的组合物,其中所述分散剂是琥珀酰亚胺。
9. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含至少一种含钙高碱性洗净剂。
10. 权利要求 9 的组合物,其中所述含钙高碱性洗净剂选自磺酸钙、酚钙、水杨酸钙、及其混合物。
11. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含至少一种抗氧化剂。
12. 权利要求 11 的组合物,其中所述抗氧化剂选自受阻酚、芳基胺及其混合物。
13. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含与 (b) 不同的额外磨擦改进剂。
14. 权利要求 13 的组合物,其中所述额外磨擦改进剂选自甘油单油酸酯、油基酰胺、二乙醇脂肪胺及其混合物。
15. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含消泡剂。
16. 一种润滑内燃机的方法,其包括向所述发动机提供具有润滑粘度的油以及由式 I 所示的物质与具有 1 至 150 个碳原子的醇或胺或其组合的缩合产物;



I

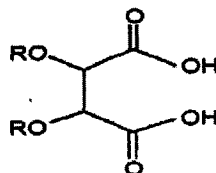
其中在所述产物中各个 R 独立地是 H 或烃基;以及其中如果 R 是 H 的话,所得的羟基通

过酰化或与硼化合物反应而进一步官能化；

其中所述润滑剂组合物具有至多 1.0 重量%的硫酸盐灰分值，至多 0.08 重量%的含磷量和至多 0.4 重量%的含硫量。

17. 制造润滑剂组合物的方法，其包括：

(a) 将具有润滑粘度的油与由式 I 所示的物质与具有 1 至 150 个碳原子的醇或胺或其组合的缩合产物共混；



I

其中在所述产物中各个 R 独立地是 H 或烃基；或者其中如果 R 是 H 的话，所得的羟基通过酰化或与硼化合物反应而进一步官能化；

得到润滑剂组合物，其中所述润滑剂组合物具有至多 1.0 重量%的硫酸盐灰分值，至多 0.08 重量%的含磷量和至多 0.4 重量%的含硫量。

18. 权利要求 1 的组合物，其中所述醇或胺具有 8 至 30 个碳原子。

19. 权利要求 1 的组合物，其中所述缩合产物 (b) 是与醇缩合的产物。

20. 权利要求 19 的组合物，其中所述醇是 6 至 18 个碳原子的支化醇。

21. 权利要求 19 的组合物，其中所述醇是 6 至 18 个碳原子的线性醇。

22. 权利要求 20 的组合物，其中所述缩合产物 (b) 是酒石酸支化 C₁₂₋₁₆ 烷基酯。

23. 权利要求 21 的组合物，其中所述缩合产物 (b) 是酒石酸线性 C₁₂₋₁₆ 烷基酯。

24. 权利要求 18 的组合物，其进一步包含额外的摩擦改进剂。

25. 权利要求 18 的组合物，其中所述额外的摩擦改进剂是多元醇的酯。

26. 权利要求 24 的组合物，其中所述多元醇的酯包含甘油单油酸酯。

27. 权利要求 16 的方法，其中所述缩合产物 (b) 是与醇缩合的产物。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述醇包含 6 至 18 个碳原子的支化醇。

29. 权利要求 27 的方法，其中所述醇包含 6 至 18 个碳原子的线性醇。

30. 权利要求 27 的方法，其中所述润滑组合物进一步包含甘油单油酸酯。

在曲轴箱润滑油中作为燃料经济性改进剂和抗磨添加剂的 酒石酸衍生物及其制备

[0001] 在先申请的交叉引用

[0002] 这是 2004 年 10 月 12 日提交的美国系列号 10/963,082 的继续部分,现在放弃所述申请。

背景技术

[0003] 本发明涉及一种低硫、低灰分、低磷的润滑剂组合物,以及一种润滑内燃机,提供改进的燃料经济性和燃料经济性的保持以及提供磨损和摩擦减少的方法。

[0004] 燃料经济性极其重要,而且可以例如通过减少发动机内的摩擦来提供改进的燃料经济性的润滑剂具有重大价值。本发明提供了包括添加剂包的低硫、低灰分、低磷的润滑剂组合物,其在内燃机中产生改进的燃料经济性。这一改进通过提供添加剂包来实现,在该添加剂包中摩擦改进剂组分排他地或者主要是酒石酰亚胺或酒石酰胺或其组合。

[0005] 专利 US 4,237,022, Barrer, 1980 年 12 月 2 日,公开了在润滑剂和燃料中可用作添加剂以有效减少啸声(squeal)和摩擦以及改善燃料经济性的酒石酰亚胺。

[0006] 专利 US 4,952,328, Davis 等, 1990 年 8 月 28 日,公开了内燃机用的润滑油组合物,其包含 (A) 具有润滑粘度的油, (B) 通过使琥珀酸酰化剂与某些胺反应制成的羧酸衍生物,和 (C) 碱性的磺酸或羧酸碱金属盐。一种说明性的润滑剂组合物(润滑剂 III) 含有包括粘度指数改进剂的基础油;碱性的烷基化苯磺酸镁;高碱性的烷基苯磺酸钠;碱性的烷基化苯磺酸钙;琥珀酰亚胺分散剂;以及二硫代磷酸的锌盐。

[0007] 专利 US 4,326,972, Chamberlin, 1982 年 4 月 27 日,公开了改进内燃机燃料经济性的润滑剂组合物。该组合物包括特定的经硫化的组合物(基于羧酸的酯)以及碱性的碱金属磺酸盐。额外的成分可以包括至少一种油可分散的洗净剂或分散剂、粘度改进剂、和特定的磷酸盐。

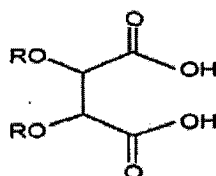
发明内容

[0008] 本发明提供了适合于润滑内燃机的低硫、低磷、低灰分的润滑剂组合物,其包含下列组分:

[0009] (a) 具有润滑粘度的油,和

[0010] (b) 由式 I 所示的物质与具有 1 至约 150 个碳原子的醇或胺或其组合的缩合产物;

[0011]



I

[0012] 其中各个 R 独立地是 H 或烷基,或者其中 R 基团一起成环;以及其中如果 R 是 H 的话,所述缩合产物任选地通过酰化或与硼化合物反应而进一步官能化;

[0013] 其中所述润滑剂组合物具有至多约 1.0 的硫酸盐灰分值,至多约 0.08 重量%的含磷量和至多约 0.4 重量%的含硫量。

[0014] 本发明进一步提供了润滑内燃机的方法,其包括向所述发动机提供所述润滑剂组合物。

[0015] 发明详述

[0016] 以下将经由非限制性的说明描述各种优选的特征和实施方案。

[0017] 本发明提供了如上所述的组合物。该组合物往往在一个方面中具有 0.4 重量%以下的总含硫量,在另一方面中是 0.3 重量%以下,在又一方面中是 0.2 重量%或更少,以及在还一方面中是 0.1 重量%或更少。本发明组合物中硫的主要来源往往是源于常规的稀释油。总含硫量的通常范围是 0.1-0.01 重量%。

[0018] 所述组合物往往具有小于或等于该组合物的 800ppm 的总含磷量,在另一方面中等于或小于 500ppm,在又一方面中等于或小于 300ppm,在还一方面中等于或小于 200ppm 以及在仍一方面中等于或小于 100ppm。总含磷量的通常范围是 500-100ppm。

[0019] 所述组合物往往具有通过 ASTM D-874 确定的该组合物的 1.0 重量%以下的总硫酸盐灰分含量,在一个方面中等于或小于 0.7 重量%,在另一方面中等于或小于 0.4 重量%,在又一方面中等于或小于 0.3 重量%以及在仍一方面中等于或小于 0.05 重量%。总硫酸盐灰分含量的通常范围是 0.7-0.05 重量%。

[0020] 具有润滑粘度的油

[0021] 所述低硫、低磷、低灰分的润滑油组合物包含一般以主要量(即大于约 50 重量%的量)存在的一种或多种基础油。一般而言,基础油存在量为大于该润滑油组合物重量的约 60%,或大于约 70%,或大于约 80%。基础油含硫量通常小于 0.2 重量%。

[0022] 所述低硫、低磷、低灰分润滑油组合物可以具有 100°C 下至多约 16.3mm²/s 的粘度,在一种实施方案中是 100°C 下 5-16.3mm²/s(cSt),在一种实施方案中是 100°C 下 6-13mm²/s(cSt)。一种实施方案中,所述润滑油组合物具有 0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40 或 10W-50 的 SAE 粘度等级。

[0023] 所述低硫、低磷、低灰分润滑油组合物可以具有通过 ASTM D4683 程序测定的至多 4mm²/s(cSt) 的 150°C 下高温/高剪切粘度,在一种实施方案中是至多 3.7mm²/s(cSt),在一种实施方案中是 2-4mm²/s(cSt),在一种实施方案中是 2.2-3.7mm²/s(cSt) 以及在一种实施方案中是 2.7-3.5mm²/s(cSt)。

[0024] 用于所述低硫、低磷、低灰分润滑剂组合物中的基础油可以是天然油、合成油或其混合物,只要所述油的含硫量不超过本发明的低硫、低磷、低灰分润滑油组合物所需的上述硫浓度界限即可。可用的天然油包括动物油和植物油(如蓖麻油、猪油)以及矿物润滑油如液体石油以及链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃型的经过溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。源自煤或页岩的油也是可用的。合成润滑油包括烃油如聚合和共聚的烯烃(如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物等);聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)等及其混合物;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,等等);聚

苯（如联苯、三联苯、烷基化的聚苯等）；烷基化的二苯醚，以及它们的衍生物、类似物和同系物等等。

[0025] 已经通过酯化、醚化等而端羟基改性的氧化烯聚合物和共聚物及其衍生物构成可用的另一类已知的合成润滑油。其实例是通过氧化乙烯或氧化丙烯的聚合制备的油，以及这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚（如平均分子量约 1000 的甲基聚异丙二醇醚，分子量约 500-1000 的聚乙二醇的二苯醚，分子量约 1000-1500 的聚丙二醇的二乙基醚等），或者其一元或多元羧酸酯，例如四甘醇的乙酸酯、混合 C3-8 脂肪酸酯或羧酸二酯。

[0026] 可以使用的另一类适合的合成润滑油包括二羧酸（如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等）与各种醇（如丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇等）的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二（2-乙基己基）酯、富马酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚物的 2-乙基己基二酯、以及通过使 1 摩尔癸二酸与 2 摩尔四甘醇和 2 摩尔 2-乙基己酸反应形成的复合酯等。

[0027] 可用作合成油的酯类也包括由 C5-C12 一元羧酸与多元醇和多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇等制成的那些。

[0028] 所述油可以是聚 α -烯烃 (PAO)。通常，PAO 源于具有 4-30 个、或 4-20 个或 6-16 个碳原子的单体。可用的 PAO 的实例包括源于辛烯、癸烯、其混合物等的那些。这些 PAO 可以具有 100℃ 下 2-15、或 3-12、或 4-8mm²/s (cSt) 的粘度。可用 PAO 的实例包括 100℃ 下 4mm²/s (cSt) 的聚 α -烯烃，100℃ 下 6mm²/s (cSt) 的聚 α -烯烃，以及它们的混合物。可以使用矿物油与一种或多种前述 PAO 的混合物。

[0029] 可以将未精制的、精制的和再精制的油用于本发明的润滑剂中，所述油是上文所述类型的天然或合成油（以及这些任意两种或更多种的混合物）。未精制的油是从天然或合成来源直接得到未经过进一步纯化处理的那些。例如，直接得自干馏操作中的页岩油，直接得自一次蒸馏的石油或直接得自酯化方法的酯油，这些直接得到以及没有进一步处理就使用的油是未精制的油。精制油与未精制的油相似，除了它们已经在一个或多个纯化步骤中经进一步处理以改善一种或多种性能。许多此类纯化技术是本领域技术人员已知的，如溶剂萃取、二次蒸馏、酸萃取或碱萃取、过滤、渗滤等。再精制的油是通过已经在使用中所用的精制油施用的与获得精制油用的那些相似的方法得到。上述再精制的油也称为回收的或再加工的油以及往往是另外通过针对用过的添加剂和油分解产物清除的技术进行处理。

[0030] 另外，通过费-托气体至液体合成工艺制成的油是已知的并可以使用。

[0031] 摩擦改进剂

[0032] 本发明的酒石酸酯类、酒石酰亚胺类、酒石酰胺类或它们的组合可以通过酒石酸与一种或多种醇或胺的反应制成。例如，具有式 RR'NH 的胺，其中 R 和 R' 各自独立地表示 H、1 或 8 至 30 或至 150 个碳原子、也就是 1-150 或 8-30 或 1-30 或 8-150 个原子的基于烃的基团。可以使用较低碳数为 2、3、4、6、10 或 12 个碳原子和较高碳数为 120、80、48、24、20、18 或 16 个碳原子的范围内的其它胺。在一种实施方案中，基团 R 和 R' 各自具有 8-30 个碳原子。在一种实施方案中，R 和 R' 中的碳原子总数至少是 8。取代基 R 和 R' 也可以是 -R''OR'，其中 R'' 是 2-6 个碳原子的二价亚烷基以及 R' 是 5 至 150 或至 148 或至 146

或至 144 个碳原子的烃基。

[0033] 适合于本发明的酒石酰亚胺、酒石酰胺类或其组合的胺包括由式 $RR'NH$ 表示的那些, 其中 R 和 R' 表示 H 或 1-150 个碳原子的烃基, 只要在某些实施方案中 R 和 R' 中的碳原子总数至少是 8 即可。在一种实施方案中, R 或 R' 包含 8-26 个碳原子, 在另一实施方案中, 包含 12-18 个碳原子。

[0034] 本发明的酒石酰亚胺类、酒石酰胺类或其组合可以通过使酒石酸或酒石酸的反应性等价物 (例如酯、酰卤或酸酐) 与一种或多种相应的胺经由公知的缩合工艺反应而便利地制成。

[0035] 可用于制备酒石酸酯的醇会类似地含有 1 或 8 至 30 或至 150 个碳原子, 也就是 1-150 或 8-30 或 1-30 或 8-150 个原子。可以使用较低碳数为 2、3、4、6、10 或 12 个碳原子和较高碳数为 120、80、48、24、20、18 或 16 个碳原子的范围内的其它醇。在某些实施方案中醇衍生的基团中的碳原子数可以是 8-24 或 10-18 或 12-16, 或 13。所用的醇可以是线性的或支化的, 如果是支化的, 该支化可以在链中的任何位置出现而且支化可以是任意长度。

[0036] 相信使用至少 6 个碳原子的醇将会产生与由较短链的醇制成的那些产物相比挥发性降低的产物。另外相信使用具有至少一个支链的醇会提高产物在油中的溶解度。因此, 本发明的某些实施方案采用由至少 6 个碳原子的支化醇制成的产物, 例如支化的 C_{6-18} 或 C_{8-18} 醇或支化的 C_{12-16} 醇, 其作为单一物质或作为混合物使用。这类支化的醇可以提供在油中最大的溶解度和相容性。具体实例包括 2-乙基己醇和异十三烷醇, 后者可以表示多种异构体的商品级混合物。另外, 本发明的某些实施方案采用由至少 6 个碳原子的线性醇制成的产物, 例如线性的 C_{6-18} 或 C_{8-18} 醇或线性的 C_{12-16} 醇, 其作为单一物质或作为混合物使用。所述线性的醇可以提供最佳的对油摩擦性能。

[0037] 本发明的酒石酸酯可以便利地通过使酒石酸或酒石酸的反应性等价物 (例如酯、酰卤或酸酐) 与一种或多种相应的醇经由公知的缩合工艺反应来制成。

[0038] 同样地, 所述胺的烷基可以类似地是线性或支化的。

[0039] 用于制备本发明的酒石酸酯类、酒石酰亚胺类或酒石酰胺类的酒石酸可以是市售类型的 (从 Sargent Welch 得到), 而且它可能以一种或多种异构体形式存在, 如 d-酒石酸、l-酒石酸或内消旋酒石酸, 这往往取决于来源 (天然的) 或合成方法 (如来自马来酸)。这些衍生物也可以从本领域技术人员容易明白的二酸的官能等价物制成, 如酯、酰氯、酸酐等。

[0040] 本发明的酒石酸酯类、酒石酰亚胺类、酒石酰胺类或其组合根据制备该酒石酸酯、酒石酰亚胺或酒石酰胺中所用具体的醇或胺可以是固体、半固体或油状物。为了在包括润滑和燃料组合物的油质组合物中用作添加剂, 所述酒石酸酯类、酒石酰亚胺类或酒石酰胺类有利地在所述油质组合物中可溶和 / 或可稳定分散。因而, 例如, 意欲用于油中的组合物在其中要用到它们的油中是油溶性的和 / 或可稳定分散的。用于本说明书和所附权利要求中的术语“油溶性的”并非必然意味着所述的所有组合物在所有的油类中在所有比例下都可混溶或可溶。相反, 要表明的是, 所述组合物在其意欲起作用的油中 (矿物油、合成油等) 可溶解至允许该溶液显示一种或多种所期望性能的程度。类似地, 所述“溶液”并非必然是严格的物理或化学意义上的真正溶液。相反它们可能是微乳液或胶态分散体, 其对于本发明目的而言显示出充分接近于真正溶液的性能, 出于实践目的, 所述真正溶液在本发明的

上下文中可与它们互换。

[0041] 如前所述,本发明的酒石酸酯类、酒石酰亚胺类、酒石酰胺类或其组合可用作润滑剂的添加剂,在该润滑剂中它们可用作防锈剂和腐蚀抑制剂、摩擦改进剂、抗磨添加剂和破乳剂。它们可以用于各种基于不同的具有润滑粘度的油的润滑剂中,所述具有润滑粘度的油包括天然和合成润滑油及其混合物。这些润滑剂包括曲轴箱润滑油,其用于火花点火式和压缩点火式内燃机,包括汽车和卡车发动机,二冲程发动机,航空活塞发动机,海运和铁路柴油机等。它们也可以用于天然气发动机、固定动力发动机(stationary power engines)和涡轮机等。自动传动液、驱动桥润滑剂、齿轮润滑剂、金属加工润滑剂、液压液和其他润滑油以及润滑脂组合物也可以得益于在其中加入本发明的组合物。

[0042] 其他摩擦改进剂可存在于本发明的润滑剂中而且可以包括多元醇的酯例如甘油单油酸酯类、油基酰胺类、二乙醇脂肪胺类和它们的混合物。可用的摩擦改进剂的列表包括在 US 4,792,410 中。

[0043] 多元醇酯包括甘油脂肪酸酯。可以通过各种本领域公知的方法制备这些甘油脂肪酸酯。这些酯中的多数以工业规模制造,如甘油单油酸酯和甘油单牛油酸酯。可用于本发明的酯是油溶性的,优选从 C_8 - C_{22} 脂肪酸或其混合物制成,如在天然产物中得到的。所述脂肪酸可以是饱和或不饱和的。在天然来源的酸中得到的某些化合物可以包括含有一个酮基团的十八碳三烯-4-酮酸。可用的 C_8 - C_{22} 脂肪酸是式 $R-COOH$ 的那些,其中 R 是烷基或烯基。

[0044] 甘油的脂肪酸单酯是可用的。可以使用单酯和二酯的混合物。单酯和二酯的混合物可以包含至少约 40% 的单酯。可以使用包含约 40 重量%至约 60 重量%单酯的甘油单酯和二酯混合物。例如,可以使用含 45 重量%至 55 重量%单酯和 55%至 45%二酯的混合物的市售甘油单油酸酯。

[0045] 可用的脂肪酸是油酸、硬脂酸、异硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、亚油酸、月桂酸、亚麻酸和桐酸,以及来自天然产物牛油、棕榈油、橄榄油、花生油的酸。

[0046] 尽管酒石酸酯和多元醇酯例如甘油单油酸酯可能看来具有表面上相似的分子结构,但是观察到这些物质的某些组合可以实际上提供比单独使用的任一种物质更好的性能,例如在防磨损方面的性能。

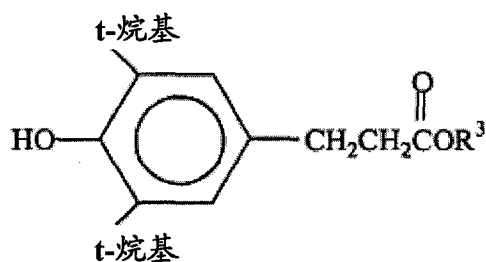
[0047] 在专利 US 4,280,916 中详细论述了脂肪酰胺。适合的酰胺是 C_8 - C_{24} 脂族单羧酸酰胺并且是众所周知的。使脂肪酸基化合物与氨反应产生脂肪酰胺。脂肪酸和由其衍生的酰胺可以是饱和的或不饱和的。重要的脂肪酸包括月桂酸 C_{12} 、棕榈酸 C_{16} 和硬脂酸 C_{18} 。其他重要的不饱和脂肪酸包括油酸、亚油酸和亚麻酸,其全部都是 C_{18} 。在一种实施方案中,本发明的脂肪酰胺是源于 C_{18} 不饱和脂肪酸的那些。

[0048] 脂肪胺和二乙氧基化的长链胺如 N,N-二(2-羟基乙基)牛油胺本身一般可用作本发明的组分。这两种胺都是可购得的。脂肪胺和乙氧基化的脂肪胺在专利 US 4,741,848 中有详细描述。

[0049] 其他

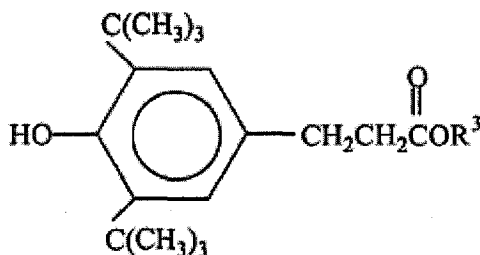
[0050] 抗氧化剂(即氧化抑制剂),包括受阻酚类抗氧化剂如 2,6-二叔丁基苯酚和受阻酚酯如下式所示类型:

[0051]



[0052] 以及在特定的实施方案中,

[0053]



[0054] 其中 R^3 是直链或支链的含 2-10 个碳原子的烷基, 在一种实施方案中是 2-4 个碳原子, 在另一实施方案中是 4 个碳原子。在一种实施方案中, R^3 是正丁基。在另一实施方案中 R^3 可以有 8 个碳原子, 如出自 Ciba 的 Irganox L-135™ 中那样。这些抗氧化剂的制备可以在专利 6, 559, 105 中找到。

[0055] 其他抗氧化剂可以包括芳族仲胺抗氧化剂如二烷基 (如二壬基) 二苯胺, 硫化的酚类抗氧化剂, 油溶性的铜化合物, 含磷抗氧化剂, 钼化合物如二硫代氨基甲酸钼, 有机硫化物、二硫化物和多硫化物 (如硫化的丁二烯与丙烯酸丁酯的 Diels Alder (第尔斯-阿尔德) 加合物)。抗氧化剂的详尽列表在专利 US 6, 251, 840 中找到。

[0056] 连同本发明使用的 EP/ 抗磨添加剂通常是二烷基二硫代磷酸锌的形式。尽管存在极大量的可以连同所述功能流体使用的不同类型抗磨添加剂, 但是本发明人已经发现二烷基二硫代磷酸锌类抗磨添加剂与其他组分一起特别良好地起作用从而获得所需特性。在一种实施方案中, 所述二烷基二硫代磷酸盐中至少 50% (源于醇的) 烷基是仲烷基, 即源于仲醇。在另一实施方案中, 至少 50% 烷基源于异丙醇。

[0057] 无灰洗净剂和分散剂取决于其构成可以在燃烧后产生非挥发性物质如氧化硼或五氧化二磷。然而, 无灰洗净剂和分散剂通常不含金属因此燃烧时不会产生含金属的灰分。本领域已知许多类型的无灰分散剂。即使可能与来自其他来源的金属离子原位结合, 所述物质也通常称作“无灰”。

[0058] (1) “羧酸分散剂”是含至少 34 个、优选至少 54 个碳原子的羧酸酰化剂 (酸、酸酐、酯等) 的反应产物, 该酰化剂与含氮化合物 (如胺)、有机羟基化合物 (如脂族化合物, 包括一元醇和多元醇, 或芳族化合物, 包括酚和萘酚)、和 / 或碱性无机物质反应。这些反应产物包括羧酸酯分散剂的酰亚胺、酰胺和酯反应产物。

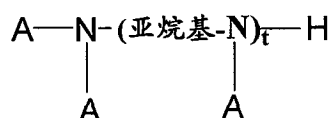
[0059] 羧酸酰化剂包括脂肪酸、异脂肪酸 (如 8- 甲基十八烷酸)、二聚物酸、加成的二羧酸 (不饱和脂肪酸与不饱和羧酸试剂的 4+2 和 2+2 加成产物)、三聚物酸、加成三羧酸 (**Empol®** 1040, **Hystrene®** 5460 和 **Unidyme®** 60)、和烃基取代的羧酸酰化剂 (来自烯烃和 / 或聚烯烃)。一种实施方案中, 羧酸酰化剂是脂肪酸。脂肪酸一般包含 8-30 或 12-24 个碳原子。羧酸酰化剂在专利 US 2, 444, 328、3, 219, 666、4, 234, 435 和 6, 077, 909 中

有教导。

[0060] 所述胺可以是一元胺或多元胺。一元胺通常具有至少一个含 1-24 个碳原子、或 1-12 个碳原子的烃基。一元胺的实例包括脂肪 (C8-30) 胺 (Armeens™), 伯醚胺 (**SURFAM®**胺), 叔脂族伯胺 (Primenes™), 羟基胺 (伯、仲或叔烷醇胺), 醚 N-(羟基烷基) 胺, 和羟基烷基胺 (Ethomeens™ 和 Propomeens™)。多元胺包括烷氧基化的二胺 (Ethoduomeens™), 脂肪二胺 (Duomeens™), 亚烷基多元胺 (亚乙基多元胺), 含羟基的多元胺, 聚氧化烯多元胺 (Jeffamines™), 缩合多元胺 (至少一种羟基化合物与含至少一个伯或仲氨基的至少一种多元胺反应物之间的缩合产物), 以及杂环多元胺。可用的胺包括在专利 US4, 234, 435 (Meinhart) 和专利 US 5, 230, 714 (Steckel) 中公开的那些。

[0061] 作为分散剂来源的多元胺主要包括其主要部分符合下式的亚烷基胺

[0062]



[0063] 其中 t 是通常小于 10 的整数, A 是氢或通常具有至多 30 个碳原子的烃基, 以及该亚烷基通常是具有少于 8 个碳原子的亚烷基。亚烷基胺主要包括亚甲基胺、亚乙基胺、亚己基胺、亚庚基胺、亚辛基胺、其他多亚甲基胺。它们的具体实例是: 乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、亚丙基二胺、1, 10- 癸二胺、1, 8- 辛二胺、二 (七亚甲基) 三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二 (三亚甲基) 三胺。更高级的同系物如通过缩合两种或更多种上述举例的亚烷基胺得到的那些同样是可用的。特别可用的是四亚乙基五胺。

[0064] 所述亚乙基胺是特别有用的, 其也称作多亚乙基多胺。它们在 Encyclopedia of Chemical Technology (化学技术百科全书) 中标题“Ethylene Amines”下相当详细地得到描述, Kirk and Othmer, 卷 5, 第 898-905 页, Interscience Publishers, New York (1950)。

[0065] 羟烷基取代的亚烷基胺, 即在氮原子上具有一个或多个羟烷基取代基的亚烷基胺同样是可用的。所述胺的实例包括 N-(2- 羟乙基) 乙二胺、N, N'- 二 (2- 羟乙基) 乙二胺、1-(2- 羟乙基) 哌嗪、单羟丙基哌嗪、二羟丙基取代的四亚乙基五胺、N-(3- 羟丙基) 四亚甲基二胺和 2- 十七烷基 -1-(2- 羟乙基) 咪唑啉。

[0066] 更高级的同系物, 如由上述举例的亚烷基胺或羟烷基取代的亚烷基胺通过氨基或羟基缩合得到的那些, 同样是可用的。缩合的多元胺通过至少一种羟基化合物与含至少一个伯或仲氨基的至少一种多元胺反应物之间的缩合反应形成, 以及在专利 US 5, 230, 714 和 5, 296, 154 (Steckel) 中得到描述。

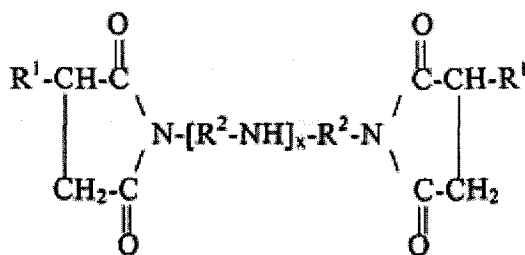
[0067] 这些“羧酸分散剂”的实例在英国专利 1, 306, 529 和包括下列专利的许多美国专利中得到描述: 3, 219, 666, 3, 316, 177, 3, 340, 281, 3, 351, 552, 3, 381, 022, 3, 433, 744, 3, 444, 170, 3, 467, 668, 3, 501, 405, 3, 542, 680, 3, 576, 743, 3, 632, 511, 4, 234, 435, 6, 077, 909 和 6, 165, 235。

[0068] (2) 琥珀酰亚胺分散剂是羧酸分散剂的一种。它们是羟基取代的琥珀酸酐化剂与有机羟基化合物或含至少一个连接到氮原子上的氢的胺、或所述羟基化合物和胺的混合物的反应产物。术语“琥珀酸酐化剂”指的是羟基取代的琥珀酸或产生琥珀酸的化合物 (该术语也包括该酸本身)。所述物质通常包括羟基取代的琥珀酸、酸酐、酯 (包括半酯) 和卤化

物。

[0069] 基于琥珀酸的分散剂具有众多化学结构,通常包括如下结构

[0070]



[0071] 在以上结构中,各个 R^1 独立地是烃基,如 $\overline{\text{Mn}}$ 为 500 或 700 至 10,000 的源自聚烯烃的基团。通常该烃基是烷基,经常是分子量为 500 或 700 至 5000、或作为选择地 1500 或 2000 至 5000 的聚异丁基。换句话说, R^1 基团可以包含 40-500 个碳原子,例如至少 50 个,如 50-300 个碳原子,如脂族碳原子。 R^2 是亚烷基,通常是亚乙基 (C_2H_4)。这类分子通常源于烯基酰化剂与多元胺的反应,除了所示的简单的酰亚胺结构以外,两个部分之间还可以有多种连接,包括各种酰胺和季铵盐。琥珀酰亚胺分散剂在专利 US 4,234,435、3,172,892 和 6,165,235 中得到更全面的描述。

[0072] 作为取代基来源的聚烯烃通常是 2-16 个碳原子、一般 2-6 个碳原子的可聚合烯烃单体的均聚物和共聚物。与琥珀酸酰化剂反应以形成羧酸分散剂组合物的胺可以是如上所述的一元胺或多元胺。

[0073] 之所以称为琥珀酰亚胺分散剂,是因为它通常包含主要呈酰亚胺官能形式的氮,尽管它也可能是以胺盐、酰胺、咪唑啉及其混合物的形式。为制备琥珀酰亚胺分散剂,加热一种或多种产生琥珀酸的化合物以及一种或多种胺,通常除去水,任选地在通常是液体、基本上惰性的有机液体溶剂/稀释剂存在下,在升高的温度下进行,该温度通常是 80°C 直至该混合物或产物的分解点;通常是 100°C - 300°C 。

[0074] 制备本发明琥珀酰亚胺分散剂的过程的其他细节和实例例如包括在专利 US 3,172,892、3,219,666、3,272,746、4,234,435、6,440,905 和 6,165,235。

[0075] (3) “胺分散剂”是相对高分子量的脂族卤化物与胺、优选多亚烷基多胺的反应产物。其实例描述于例如下列美国专利中:3,275,554、3,438,757、3,454,555 和 3,565,804。

[0076] (4) “曼尼希分散剂”是其中烷基含至少 30 个碳原子的烷基酚与醛(尤其是甲醛)和胺(尤其是多亚烷基多胺)的反应产物。下列美国专利中所述的物质作为实例:3,036,003、3,236,770、3,414,347、3,448,047、3,461,172、3,539,633、3,586,629、3,591,598、3,634,515、3,725,480、3,726,882 和 3,980,569。

[0077] (5) 经后处理的分散剂是通过使羧酸、胺或曼尼希分散剂与反应物如二巯基噻二唑、脲、硫脲、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈环氧化物、硼化合物、磷化合物等反应得到。这类示例性的物质在下列美国专利中得到描述:3,200,107、3,282,955、3,367,943、3,513,093、3,639,242、3,649,659、3,442,808、3,455,832、3,579,450、3,600,372、3,702,757 和 3,708,422。

[0078] (6) 聚合物分散剂是以下单体的共聚物:油增容性单体如甲基丙烯酸癸酯、乙烯基癸基醚和高分子量烯烃与含有极性取代基的单体如丙烯酸氨基烷基酯或丙烯酰胺类和聚(氧乙烯)取代的丙烯酸酯。聚合物分散剂的实例在下列美国专利中得到公开:

3, 329, 658, 3, 449, 250, 3, 519, 656, 3, 666, 730, 3, 687, 849 和 3, 702, 300。

[0079] 所述组合物还可以包含一种或多种洗净剂,其通常是盐,尤其是高碱性的盐。高碱性的盐或高碱性的物质是单相、均匀的牛顿 (Newtonia) 体系,其特征在于金属含量超过按照金属和具体的与该金属反应的酸性有机化合物的化学计量将会存在的金属量。该高碱性的物质通过使酸性物质(通常是无机酸或低级羧酸,优选二氧化碳)与包含下列组分的混合物反应得到:酸性有机化合物、含有用于所述酸性有机物质的至少一种惰性有机溶剂(如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯)的反应介质、化学计量过量的金属碱以及促进剂。

[0080] 可用于制造本发明高碱性组合物的酸性有机化合物包括羧酸、磺酸、含磷的酸、酚类或其组合物。优选地,酸性有机化合物是羧酸或具有磺酸基硫代磺酸基的磺酸(如烷基取代的苯磺酸)和烷基取代的水杨酸。可用于制造本发明高碱性组合物的另一类化合物是萨利克萨瑞特(salixarate)。可用于本发明的萨利克萨瑞特的描述可以在公开的 WO 04/04850 中找到。

[0081] 可用于制造高碱性盐的金属化合物一般是任意的第 1 族或第 2 族金属化合物(CAS 版元素周期表)。所述金属化合物的第 1 族金属包括第 1a 族碱金属(如钠、钾、锂)以及第 1b 族金属如铜。第 1 族金属优选钠、钾、锂和铜,优选钠或钾,更优选钠。所述金属碱的第 2 族金属包括第 2a 族碱土金属(如镁、钙、锶、钡)以及第 2b 族金属如锌或镉。优选第 2 族金属是镁、钙、钡或锌,优选镁或钙,更优选钙。

[0082] 本发明的高碱性洗净剂的实例包括、但是不限于磺酸钙类、酚钙类、水杨酸钙类、萨利克萨瑞特钙类及其混合物。

[0083] 存在的话,高碱性物质、即洗净剂的含量在一种实施方案中是组合物重量的 0.05-3%,或 0.1-3%,或 0.1-1.5%,或 0.15-1.5 重量%。

[0084] 用于减少或防止稳定的泡沫形成的消泡剂包括聚硅氧烷或有机聚合物。这些和其他消泡组合物的实例在“Foam Control Agents(泡沫控制剂)”中得到描述, Henry T. Kerner(Noyes Data Corporation, 1976), 第 125-162 页。

[0085] 本发明的组合物实际上用作润滑剂,其使用是通过将润滑剂如此提供至内燃机(如固定式天然气动力内燃机)以使得在发动机运行过程中润滑剂传送至发动机的关键部分,由此润滑发动机。

[0086] 用于本文时,术语“烷基取代基”或“烷基基团”以其普通意义使用,这是本领域技术人员公知的。具体地,它指的是具有直接与分子的其余部分相连的碳原子以及主要具有烃特征的基团。烷基基团的实例包括:烷基取代基,即,脂族(如烷基或烯基)、环脂族(如环烷基、环烯基)取代基,以及芳族-、脂族-、和环脂族取代的芳族取代基,以及其中环通过分子的另一部分完成的环状取代基(如两个取代基一起成环);取代的烷基取代基,即,含有非烷基基团的取代基,在本发明的范围中该非烷基基团不会改变所述取代基的主要的烃特征(如,卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和硫氧基);杂取代基,在本发明的范围中,即主要具有烃特征的同时,在否则由碳原子构成的环或链中包含非碳原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮,以及包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。一般而言,在烷基中每 10 个碳原子会存在不多于 2 个、优选不多于 1 个非烷基取代基;通常,在烷基基团中没有非烷基取代基。

[0087] 已知上述物质中的一些在最终的制剂中会相互作用,以至于最终制剂的组分可能

与最初加入的那些不同。例如,金属离子(例如洗净剂的金属离子)可迁移至其他分子的其他酸性或阴离子位上。由此形成的产物,包括以其预期应用使用本发明的组合物时形成的产物在内,可能无法简单地描述。尽管如此,所有这些改进和反应产物都包括在本发明的范围内;本发明包括通过混合上述组分制成的组合物。

实施例

[0088] 本发明将通过下列实施例进一步进行说明,该实施例给出特别有利的实施方案。虽然提供这些实施例来说明本发明,但是它们并非意欲限制本发明。

[0089] 润滑剂在用于燃料经济性和耐久性的 ILSAC GF-4 规格所定义的 Sequence VIB(VIB 系列)燃料经济性测试中进行评价。

[0090] 在具有润滑粘度的油中制备下列制剂,其中添加剂组分的用量是重量百分比,包括常规的稀释油在内。

[0091] 表 I

[0092]

实施例	比较例 1	比较例 2	实施例 3
琥珀酰亚胺分散剂	5.1	5	5
二烷基二硫代磷酸锌	0.84	0.86	0.86
抗氧化剂	2.44	2.2	2.2
倾点下降剂	0	0	0.3
高碱性的磺酸钙洗净剂(一种或多种)	1.53	1.53	1.53
粘度指数改进剂	8.15	8.15	8
硼酸烷基酯	0	0.05	0.05
摩擦改进剂	0	0.1	0.1
甘油单油酸酯	n. p	0.4	n. p
油基胺酒石酰亚胺	n. p	n. p	0.5
Sequence VIB 发动机			
初始燃料经济性(合格 ≥ 1.5)	1.5	1.8	1.9
耐久性(合格 ≥ 1.5)	1.2	1.4	1.9

[0093] * n. p. = 在制剂中不存在

[0094] 该结果显示,在低硫、低灰分和低磷的曲轴箱润滑剂中使用油基胺酒石酰亚胺的

制剂,与使用常规摩擦改进剂甘油单油酸酯的制剂相比,显著改善了燃料经济性,如同在 Sequence VIB 发动机测试中证明的那样。

[0095] 在4球低磷/硫(4 Ball Low PS)测试、高频往复测试装置1%氢过氧化枯烯(HFRR 1% CHP)测试和 Cameron-Plint 高温往复磨损测试中,就磨损和摩擦减少进一步评价润滑剂。

[0096] 该4Ball Low PS过程采用 ASTM D4172 中的相同测试条件,加入氢过氧化枯烯(CHP)作为润滑剂预应力(prestress)。4球磨损测试的基础操作可以描述为,以三角形模式锁定三个固定的0.5直径钢球轴承。使第4个钢球轴承靠着该三个固定的钢球并旋转。用显微镜测量三个固定钢球各自上的磨损痕迹,并取平均值从而确定以毫米为单位的平均磨损痕迹直径。

[0097] HFRR 1% CHP 测试用于评价磷和硫含量减少的润滑剂的摩擦和磨损性能。测量通过使用在平坦钢板上滑动的往复钢球轴承而造成的磨损痕迹直径和百分比膜厚。该测试用1%氢过氧化枯烯(CHP)连同高频往复测试装置一起进行,该装置是可购得的磨擦学试验装置。

[0098] Cameron-Plint 高温往复磨损测试用于评价润滑剂的摩擦和磨损性能。测量使用在平坦钢板上滑动的往复钢球轴承得到的磨损痕迹直径和百分比膜厚。该测试用 Cameron-Plint 往复磨损装置进行,它是可购得的磨擦学试验装置。

[0099] 在具有润滑粘度的油中制备下列制剂,其中添加剂组分的用量是重量百分比,除非另作说明:0.15%倾点下降剂(包括约35%稀释油),8%粘度指数改进剂(包括约91%稀释油),0.89%稀释油,5.1%琥珀酰亚胺分散剂(包括约47%稀释油),0.48%二烷基二硫代磷酸锌(除比较例3以外,其包含0.98%)(各自包括约9%稀释油),1.53%高碱性的磺酸钙洗净剂(包括约42%稀释油),0.1%甘油单油酸酯(包括约0%稀释油),抗氧化剂(包括约5%稀释油),90-100ppm市售消泡剂,以及余量基础油。

[0100] 向上述制剂中加入如下表中所示组分,并在4 Ball Low PS测试、高频往复测试装置1%氢过氧化枯烯测试和 Cameron-Plint 高温往复磨损测试中运行。结果示于下表中。

[0101] 表 II

[0102]

	比较例 3 0.1% P	比较例 4 0.05% P	实施例 5 0.05% P	实施例 6 0.05% P	实施例 7 0.05% P	实施例 8 0.05% P	实施例 9 0.05% P	实施例 10 0.05% P
额外组分								
[1,3] 二氧戊环 C12-C14 烷基酒石 酸酯			0.5					
油基酒石酰亚胺				0.5				
油基酒石酰亚胺					1			
酒石酸支化 C13 烷 基酯						1		
十三烷基丙氧基胺 酒石酰亚胺							1	
硼酸化的十三烷基 丙氧基胺酒石酰亚 胺								1
测试								
1. 4 Ball Low PS 测 试								
平均痕迹直径 (mm)	0.59	0.61, 0.77	0.51	0.7	n.r.	n.r.	0.45	0.41
2. HFRR 1% CHP 测试								
磨损痕迹直径 (μm)	161, 185	285, 295, 435	236	251	260	286	297	183
膜厚 (%)	94, 83	1, 1, 23	86	66	58	56	97	50
3. Cameron- Plint 高 温往复磨损测试								
磨损痕迹直径 (μm)	339	661	n.r.	n.r.	375	352	n.r.	n.r.
膜厚 (%)	100	62	n.r.	n.r.	100	99	n.r.	n.r.

[0103] 注 :n. r. = 未报道

[0104] 结果显示,在低硫、低灰分和低磷润滑剂中使用本发明的酒石酸衍生化合物的制剂(实施例 5-10),与不含酒石酸衍生化合物、具有 0.05 重量%传递到组合物的磷的低 SAPS 制剂(比较例 4)相比,可减少磨擦。与磷含量更高的常规 GF-3 制剂(比较例 3)相比,它们进一步提供了相当的磨损保护。

[0105] 以上提及的各篇文献通过引用并入本文。除了实施例中或者明确地另作说明之处以外,本说明书中表明物质的量、反应条件、分子量、碳原子数等等的数值量均理解为措辞“约”修饰。除非另作说明,本文中提及的各化学品或组合物应当解释为商品级物质,

其可能包含异构体、副产物、衍生物、以及通常理解为存在于商品级材料中的其他物质。然而,除非另作说明,各化学组分的量不包括商品物质中通常可能存在的任何溶剂或稀释油在内。应当理解的是,本文中提出的量、范围和比例界限的上限与下限可以独立地组合。类似地,本发明各要素的范围和量可以与任何其他要素的范围和量一起使用。用于本文中时,表达“基本上由.....组成”容许包含不会显著影响所研究的组合物的基本和新颖特性的物质。