



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103865611 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201310669968.9

(22)申请日 2013.12.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103865611 A

(43)申请公布日 2014.06.18

(30)优先权数据

13/709,286 2012.12.10 US

(73)专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72)发明人 T·K·贝拉 J·P·哈特利

G·李 G·坎迪多 C·古拉克塞

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 李颖

(51)Int.Cl.

C10M 133/06(2006.01)

C10N 40/25(2006.01)

(56)对比文件

US 4161541 A1,1979.07.17,

JP 特開2000-34489 A,2002.02.02,

EP 0523561 A1,1993.01.20,

CN 102612552 A,2012.07.25,

CN 101024794 A,2007.08.29,

审查员 肖锦春

权利要求书2页 说明书15页

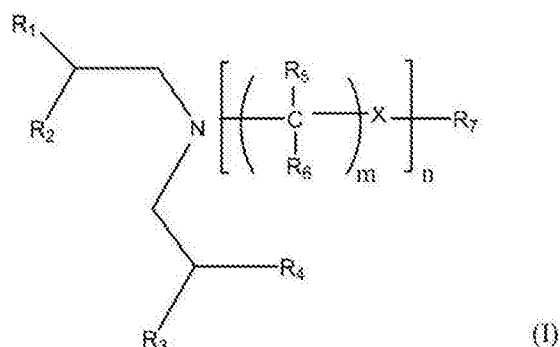
(54)发明名称

含有位阻胺作为无灰TBN来源的润滑油组合物

(57)摘要

用作润滑油组合物的无灰TBN来源且与含氟弹性体发动机密封材料相容的受阻胺,和含这种化合物的润滑油组合物。

1. 包含主要量的具有润滑粘度的油和次要量的一种或多种式 (I) 化合物的润滑油组合物:



其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至12个碳原子的烷基;R₅和R₆各自为H;X为O;m为2-4;n为1-3;R₇为具有1至12个碳原子的烷基或(CR₅R₆)_nN(CH₂CHR₈R₉)₂,其中R₈和R₉独立地为具有1至12个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求1的润滑油组合物,其具有根据ASTM D-2896所测量至少6mg KOH/g的TBN。

3. 根据权利要求2的润滑油组合物,其具有根据ASTM D-2896所测量6至18mg KOH/g的TBN。

4. 根据权利要求1的润滑油组合物,其具有不大于1.1质量%的SASH含量。

5. 根据权利要求4的润滑油组合物,其具有不大于1.0质量%的SASH含量。

6. 根据权利要求5的润滑油组合物,其具有不大于0.8质量%的SASH含量。

7. 根据权利要求4的润滑油组合物,其中根据ASTM D4739所测量,至少10%的组成TBN衍生自包含至少一种式 (I) 化合物的无灰TBN来源。

8. 根据权利要求7的润滑油组合物,其中根据ASTM D4739所测量,至少20%的组成TBN衍生自至少一种式 (I) 化合物。

9. 根据权利要求1的润滑油组合物,其中根据ASTM D4739所测量,组合物的0.5至4mg KOH/g的TBN衍生自式 (I) 化合物。

10. 根据权利要求4的润滑油组合物,其具有小于0.4质量的硫含量和不大于1200ppm的磷。

11. 根据权利要求1的润滑油组合物,其包含式 (I) 化合物,其中m为2或3。

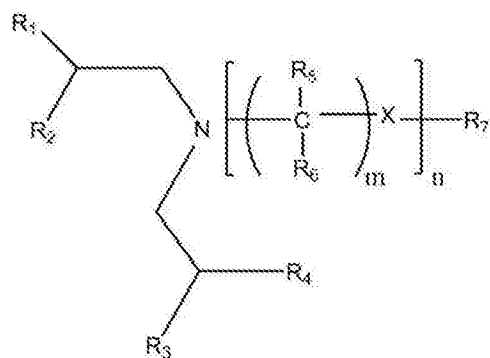
12. 根据权利要求11的润滑油组合物,其包含式 (I) 化合物,其中R₁-R₄、R₈和R₉各自为具有1至6个碳原子的烷基,且m为2。

13. 根据权利要求1的润滑油组合物,其包含根据ASTM D-4739所测量具有至少50mg KOH/g的TBN的式 (I) 化合物。

14. 根据权利要求13的润滑油组合物,其包含根据ASTM D-4739所测量具有不大于300mg KOH/g的TBN的式 (I) 化合物。

15. 用于制备根据权利要求1的润滑油组合物的浓缩物,所述浓缩物包含2.5至30质量%一种或多种式 (I) 化合物;10至40质量%含氮分散剂;2至20质量%胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、钼化合物或其混合物;5-40质量%清净剂;和2至20质量%金属二烷基二硫代磷酸盐。

16. 提高润滑油组合物的TBN而不同时提高SASH含量的方法,所述方法包括将一种或多种式(I)化合物加入所述润滑油组合物中:



其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至12个碳原子的烷基;R₅和R₆各自为H;X为O;m为2-4;n为1-3;且R₇为H、具有1至12个碳原子的烷基、或(CR₅R₆)_nN(CH₂CHR₈R₉)₂,其中R₈和R₉独立地为具有1至12个碳原子的烷基。

含有位阻胺作为无灰TBN来源的润滑油组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及用作无灰TBN(总碱值)增加剂(booster)的新类型位阻胺,含有位阻胺无灰TBN(总碱值)增加剂的润滑油组合物,特别是具有降低的硫酸盐灰分(SASH)水平的曲轴箱润滑油组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 环境考虑已导致持续努力减少压缩点火(柴油燃烧)和火花点火(汽油燃烧)轻型内燃机的CO、烃和氮氧化物(NO_x)排放。另外,已经持续努力降低压缩点火内燃机的颗粒物排放。为满足即将到来的重型柴油机动车排放标准,原始设备制造商(OEM)将依靠使用额外废气后处理装置。这种废气后处理装置可包括催化转化器,其可含有一种或多种氧化催化剂、NO_x储存催化剂和/或NH₃还原催化剂;和/或颗粒捕集器。

[0004] 氧化催化剂可能会由于曝露在存在于发动机废气中的某些元素/化合物下,特别是曝露在通过含磷润滑油添加剂降解而引入废气中的磷和磷化合物下而中毒并且变得效果较差。还原催化剂对通过用于混合润滑剂的基油和含硫润滑油添加剂两者的降解而引入发动机废气中的硫和硫化物敏感。颗粒捕集器可由于金属灰分而变得阻塞,所述金属灰分为降解的含金属润滑油添加剂的产物。

[0005] 为确保长使用寿命,必须确定对这种后处理设备造成最小不利影响的润滑油添加剂,关于“新服务填充”和“首次填充”重型柴油(HDD)润滑剂的OEM规格要求0.4质量%的最大硫含量;0.12质量%的最大磷含量和1.1质量%以下的硫酸盐灰分含量,所述润滑剂称作“中-SAPS”润滑剂(其中“SAPS”为“硫酸盐灰分、磷、硫”的首字母缩写)。未来,OEM会进一步限制这些含量最大值至0.08质量%磷、0.2质量%硫和0.8质量%硫酸盐灰分,这种润滑剂称作“低-SAPS”润滑油组合物。

[0006] 当减少含磷、硫和灰分的润滑剂添加剂的量以提供与废气后处理装置相容的中-和低-SAPS润滑剂时,润滑油组合物必须继续提供高水平润滑剂性能,包括足够清净力,其由OEM的“新服务”和“首次填充”规格规定例如重型发动机润滑剂的ACEA E6和MB p228.51(欧洲)和API CI-4+和API CJ-4(美国)规格。归类为满足上列工业标准的润滑油组合物的标准为本领域熟练技术人员已知的。

[0007] 通过提高组合物的总碱值(TBN),可改善润滑剂中和燃烧的酸性副产物的能力,其在具有废气再循环(EGR)系统,特别是其中废气在再循环以前冷却的冷凝EGR系统的发动机中提高,并可延长润滑剂的换油期限。历史上,TBN可通过将硫酸盐灰分引入组合物中的高碱性清净剂提供。有利的是使用不对硫酸盐灰分做出贡献的TBN促升组分提供具有高TBN水平的润滑油组合物。由于已知高碱性组分引起腐蚀并在一些情况下降低润滑油组合物与用于发动机中的含氟弹性体密封材料之间的相容性,优选提供不引起腐蚀且优选不会不利影响密封相容性的组分。由于需要改善燃料经济性,较小粘性润滑剂如0W和5W20和30品级润滑剂变得更普遍。为使得这种润滑剂更容易配制,优选使通过添加剂引入的聚合物的量最小。因此,将进一步优选提供非聚合物无灰TBN来源。

[0008] 美国专利Nos.5,525,247;5,672,570和6,569,818涉及“低灰分”润滑油组合物,其

中硫酸盐灰分含量通过用中性清净剂替换高碱性清净剂而降低。这些专利描述了这种润滑剂提供足够的清净力,但没有声明这种润滑剂将提供足够的TBN以例如用于HDD发动机中。美国专利申请2007/0203031描述了高TBN含氮分散剂作为无灰TBN来源的用途。

[0009] 发明概述

[0010] 根据本发明第一方面,提供润滑油组合物,优选用于重型柴油(HDD)发动机的曲轴箱润滑油组合物,所述组合物含有一种或多种受阻胺用作添加剂以提高润滑油组合物的TBN而不引入硫酸盐灰分。

[0011] 根据本发明第二方面,提供润滑油组合物,如第一方面中,其具有约6至约15的TBN,和小于1.1质量%,优选小于0.8质量%的硫酸盐灰分(SASH)含量。

[0012] 根据本发明第三方面,提供润滑油组合物,如第一和第二方面中,其满足重型发动机润滑剂的ACEA E6、MB p228.51、API CI-4+和API CJ-4规格中一个或多个性能标准。

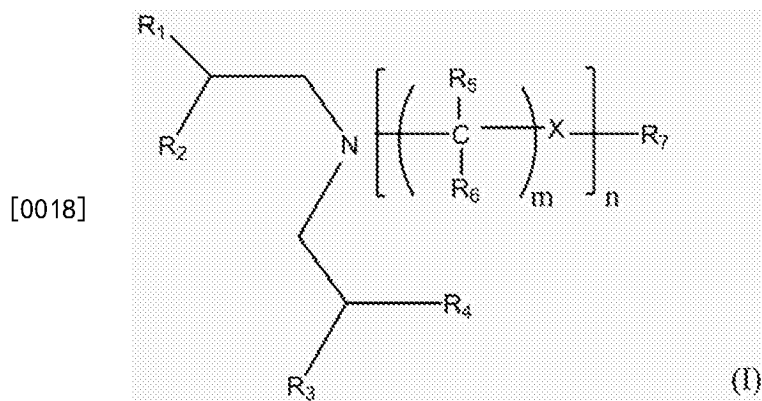
[0013] 根据本发明第四方面,提供装配有废气再循环(EGR)系统,优选冷凝EGR系统和颗粒捕集器的重型柴油发动机,所述发动机的曲轴箱用第一、第二或第三方面的润滑油组合物润滑。

[0014] 根据本发明第五方面,提供形成具有降低SASH含量的高TBN润滑剂的方法,其包括将一种或多种受阻胺并入所述润滑油组合物中,所述受阻胺用作添加剂以提高润滑油组合物的TBN而不引入硫酸盐灰分。

[0015] 根据本发明第六方面,提供一种或多种受阻胺作为无灰润滑油组合物TBN来源的用途。

[0016] 发明详述

[0017] 用作润滑油组合物的无灰TBN来源的本发明受阻胺由式(I)定义:



[0019] 其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至约12个碳原子的烷基或芳基;R₅和R₆各自独立地为H或具有1至约12个碳原子的烷基;X为O或N(CH₂CHR₈R₉),其中R₈和R₉独立地为具有1至约12个碳原子的烷基,m为2-6;n为0-20;且R₇为(CR₅R₆)_nN(CH₂CHR₈R₉)₂、H或具有1至约12个碳原子的烷基,条件是当X为N(CH₂CHR₈R₉)时,R₇为(CR₅R₆)_nN(CH₂CHR₈R₉)₂。

[0020] 优选的受阻胺为式(I)化合物,其中R₅和R₆为H,R₁-R₄、R₈和R₉各自为烷基,更优选具有1至约6个碳原子的烷基,X为O,m为2-4,更优选2或3,最优选2,且n为1至约3。优选式(I)的受阻胺化合物具有至少约150道尔顿,例如至少约175道尔顿,更优选至少约185道尔顿每N的分子量。

[0021] 适用于本发明润滑油组合物中的受阻胺优选具有根据ASTM D-4739所测量至少约

50mg KOH/g,例如至少约70mg KOH/g,更优选至少约100mg KOH/g的TBN(净)。适用于本发明润滑油组合物中的受阻胺优选具有根据ASTM D-4739所测量不大于约300mg KOH/g,例如不大于约250mg KOH/g,更优选不大于约200mg KOH/g的TBN(净)。

[0022] 本发明润滑油组合物包含主要量的具有润滑粘度的油和次要量的式I的胺。

[0023] 用于本发明上下文中的具有润滑粘度的油可选自天然润滑油、合成润滑油及其混合物。润滑油在粘度方面可从轻馏出物矿物油至重质润滑油如汽油机油、矿物润滑油和重型柴油变化。通常,在100℃下测量,油的粘度为约2至约40厘沓,尤其是约4至约20厘沓。

[0024] 天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油);液体石油以及链烷烃、环烷烃和混合链烷烃-环烷烃类型的经加氢精制、经溶剂处理或经酸处理的矿物油。衍生自煤或页岩的具有润滑粘度的油也用作有用的基油。

[0025] 合成润滑油包括烃油和卤素取代的烃油,例如聚合和互聚的烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯));烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯);聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化多酚);和烷基化二苯醚和烷基化二苯硫及其衍生物、类似物和同系物。有用的还有衍生自来自费托合成烃的气至液方法的合成油,其通常称作气至液基油或“GTL”基油。

[0026] 其中末端羟基已通过酯化、醚化等改性的氧化烯聚合物和共聚体及其衍生物构成另一类已知的合成润滑油。这些通过如下例证:通过氧化乙烯或氧化丙烯聚合而制备的聚氧化烯聚合物,和聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚(如分子量为1000道尔顿的甲基-聚异丙二醇醚或分子量为1000-1500道尔顿的聚乙二醇的二苯基醚);及其单-和多羧酸酯,例如四甘醇的乙酸酯、混合C₃-C₈脂肪酸酯和C₁₃含氧酸二酯。

[0027] 另一类适合的合成润滑油包括二羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和链烯基琥珀酸、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、链烯基丙二酸)与各种醇(例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇)的酯。这种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-正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛基酯、壬二酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二癸基酯、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯,和通过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混合酯。

[0028] 用作合成油的酯还包括由C₅-C₁₂单羧酸和多元醇和多元醇酯如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇制备的那些。

[0029] 硅基油如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基硅氧烷油和硅酸酯油包括另一类有用的合成润滑剂;这种油包括硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四-(2-乙基己基)酯、硅酸四-(4-甲基-2-乙基己基)酯、硅酸四-(对-叔丁基-苯基)酯、六-(4-甲基-2-乙基己基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其他合成润滑油包括含磷的酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛基酯、癸基磷酸的二乙基酯)和聚四氢呋喃。

[0030] 具有润滑粘度的油可包含组I、组II或组III基本油料或上述基本油料的基油共混物。优选具有润滑粘度的油为组II或组III基本油料,或其混合物,或组I基本油料与一种或多种组II和组III基本油料的混合物。优选主要量的具有润滑粘度的油为组II、组III、组IV或组V基本油料,或其混合物。基本油料,或基本油料共混物优选具有至少65%,更优选至少75%,例如至少85重量%的饱和物含量。最优选基本油料或基本油料共混物具有大于90%的饱

和物含量。优选油或油共混物具有小于1%，优选小于0.6%，更优选小于0.4重量%的硫含量。

[0031] 如通过Noack挥发性试验 (ASTM D5880) 测量，优选油或油共混物的挥发度小于或等于30%，优选小于或等于25%，更优选小于或等于20%，最优选小于或等于16%。优选油或油共混物的粘度指数 (VI) 为至少85，优选至少100，最优选约105-140。

[0032] 本发明中基本油料和基油的定义与American Petroleum Institute (API) 出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”，Industry Services Department，第14版，1996年12月，附录1，1998年12月找到的那些相同。所述出版物如下分类基本油料：

[0033] a) 使用表1所述测试方法，组I基本油料含有小于90%饱和物和/或大于0.03%硫，且粘度指数大于或等于80且小于120。

[0034] b) 使用表1所述测试方法，组II基本油料含有大于或等于90%饱和物和小于或等于0.03%硫，且粘度指数大于或等于80且小于120。

[0035] c) 使用表1所述测试方法，组III基本油料含有大于或等于90%饱和物和小于或等于0.03%硫，且粘度指数大于或等于120。

[0036] d) 组IV基本油料为聚 α 烯烃 (PAO)。

[0037] e) 组V基本油料包括不包括在组I、II、III或IV中的所有其他基本油料。

[0038] 表I-基本油料的分析方法

[0039]

性能	测试方法
饱和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

[0040] 含金属或形成灰分的清净剂充当降低或除去沉积物的清净剂和充当酸中和剂或防锈剂，由此减少磨损和腐蚀并延长发动机寿命。清净剂通常包含具有长疏水尾的极性头，其中极性头包含酸性有机化合物的金属盐。所述盐可含有基本化学计量量的金属，此时，它们通常称作正盐或中性盐，且总碱值或TBN (如可通过ASTM D2896测量) 通常为0-80。大量金属碱可通过过量金属化合物 (如氧化物或氢氧化物) 与酸性气体 (如二氧化碳) 反应而并入。所得高碱性清净剂包含中和的清净剂作为金属碱 (例如碳酸盐) 胶束的外层。这种高碱性清净剂可具有150或更大的TBN，且TBN通常为250-450或更大。在式I化合物的存在下，高碱性清净剂的量可降低，或可使用具有降低水平的高碱性清净剂 (例如TBN为100-200的清净剂) 或中性清净剂，导致润滑油组合物的SASH含量相应降低而不降低其性能。

[0041] 可使用的清净剂包括金属，特别是碱金属或碱土金属如钠、钾、锂、钙和镁的油溶性中性和高碱性磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐和其他油溶性羧酸盐。最常用的金属为钙和镁，其两者都可以存在于用于润滑剂的清净剂中，和钙和/或镁与钠的混合物。特别便利的金属清净剂为TBN为20-450TBN的中性和高碱性磺酸钙，和TBN为50-450的中性和高碱性苯酚钙和硫化苯酚钙。可使用清净剂的组合，无论是高碱性或中性或二者。

[0042] 磺酸盐可由通常通过烷基取代的芳族烃磺化得到的磺酸,例如由石油分馏或通过芳族烃烷基化得到的那些制备。实例包括通过将苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤素衍生物如氯苯、氯甲苯和氯萘烷基化得到的那些。烷基化可在催化剂的存在下进行,其中烷基化剂具有约3至大于70个碳原子。烷芳基磺酸盐通常每个烷基取代的芳族结构部分含有约9至约80或更多碳原子,优选约16至约60个碳原子。

[0043] 可将油性磺酸盐或烷芳基磺酸用金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和醚中和。金属化合物的量根据所需的最终产物的TBN选择,但通常为化学计量要求的量的约100-220质量%(优选至少125质量%)。

[0044] 酚类和硫化酚类的金属盐通过与适合的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应而制备,中性或高碱性产物可通过本领域已知方法得到。硫化酚类可通过酚与硫或含硫化合物如硫化氢、单卤化硫或二卤化硫反应而制备,以形成通常为化合物混合物的产物,其中2种或更多种酚通过含硫桥桥联。

[0045] 本发明润滑油组合物还可包含一种或多种无灰分散剂,其有效地降低当加入润滑油中时,在汽油和柴油发动机中使用时沉积物的形成。用于本发明组合物中的无灰分散剂包含具有能联合待分散颗粒的官能团的油性聚合长链骨架。通常,这种分散剂包含(通常经由桥接基团)连接在聚合物骨架上的胺、醇、酰胺或酯极性结构部分。无灰分散剂可例如选自长链烃取代的单-和多羧酸或其酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉;长链烃的硫代羧酸酯衍生物;具有直接连接其上的多胺结构部分的长链脂族烃;和通过长链取代苯酚与甲醛和多亚烷基多胺缩合而形成的曼尼希缩合物。最常用的分散剂为琥珀酰亚胺分散剂,其为烃基取代的琥珀酸酐和聚(亚烷基胺)的缩合物。单琥珀酰亚胺和双琥珀酰亚胺分散剂(及其混合物)为熟知的。

[0046] 优选无灰分散剂为数均分子量(M_n)大于或等于4,000道尔顿,例如4,000-20,000道尔顿的“高分子量”分散剂。精确的分子量范围将取决于用于形成分散剂的聚合物的类型、存在的官能团的数目和所用极性官能团的类型。例如对于聚异丁烯衍生的分散剂,高分子量分散剂为用数均分子量为约1680道尔顿至约5600道尔顿的聚合物骨架所形成的一种。通常市售的聚异丁烯基分散剂包括数均分子量为约900至约2300道尔顿,通过马来酸酐官能化(MW=98)且用分子量为约100至约350道尔顿的多胺衍生的聚异丁烯聚合物。较低分子量的聚合物也可用于通过将多个聚合物链并入分散剂中而形成高分子量分散剂,这可使用本领域已知的方法实现。

[0047] 优选的分散剂组包括多胺衍生的聚 α -烯烃分散剂,特别是乙烯/丁烯 α -烯烃和聚异丁烯基分散剂。特别优选衍生自聚异丁烯的无灰分散剂,其中所述聚异丁烯由琥珀酸酐基团取代且与聚亚乙基胺如聚亚乙基二胺、四亚乙基五胺;或聚氧亚烷基多胺如聚氧丙二胺、三羟甲基氨基甲烷;羟基化合物如季戊四醇;及其组合反应。一个特别优选的分散剂组合为由琥珀酸酐基团取代且与(B)羟基化合物如季戊四醇;(C)聚氧亚烷基多胺如聚氧丙二胺,或(D)聚亚烷基二胺如聚乙二胺和四亚乙基五胺反应的(A)聚异丁烯的组合,其中每摩尔(A),使用约0.3至约2摩尔(B)、(C)和/或(D)。其他优选的分散剂组合包含(A)聚异丁烯基琥珀酸酐与(B)多亚烷基多胺如四亚乙基五胺,和(C)多元醇或多羟基取代的脂族伯胺如季戊四醇或三羟甲基氨基甲烷的组合,如美国专利No.3,632,511所述。

[0048] 另一类无灰分散剂包括曼尼希碱缩合物。这些产物通常通过将约1摩尔烷基取代的单-或多羟基苯与约1-2.5摩尔羰基化合物(例如甲醛和低聚甲醛)和约0.5-2摩尔多亚烷基多胺缩合而制备,例如如美国专利No.3,442,808所公开的。这种曼尼希碱缩合物可包括作为在苯基团上的取代基的金属茂催化聚合的聚合物产物,或可与含有这种在琥珀酸酐上取代的聚合物的化合物以类似于美国专利号3,442,808所述的方式反应。使用金属茂催化剂体系合成的官能化和/或衍生的烯烃聚合物的实例描述于前述出版物中。

[0049] 可将分散剂通过多种常规后处理如硼酸化进一步后处理,如美国专利Nos.3,087,936和3,254,025通常教导的。分散剂的硼酸化易于通过将酰基含氮分散剂用硼化合物如氧化硼、卤化硼、硼酸和硼酸的酯以足以提供每摩尔酰化氮组合物约0.1至约20原子比硼的量处理而实现。有用的分散剂含有约0.05至约2.0质量%,例如约0.05至约0.7质量%硼。作为脱水硼酸聚合物(主要是 $(\text{HBO}_2)_3$)出现在产物中的硼被认为连接在作为胺盐的分散剂酰亚胺和二酰亚胺上,例如二酰亚胺的偏硼酸盐。硼酸化可如下进行:将约0.5-4质量%,例如约1至约3质量%(基于酰基氮化合物的质量)硼化合物,优选硼酸通常作为浆料加入酰基氮化合物中并在约135℃至约190℃,例如140-170℃下搅拌加热约1至约5小时,其后氮气汽提。作为选择,硼处理可通过将硼酸加入二羧酸原料与胺的热反应混合物中,同时除去水而进行。也可应用本领域通常已知的其他后反应方法。

[0050] 分散剂还可通过与所谓的“封端剂”反应而进一步后处理。通常,已将含氮分散剂“封端”以降低这种分散剂对含氟弹性体发动机密封件的不利作用。大量封端剂和方法为已知的。在已知的“封端剂”中,将碱性分散剂氨基转化成非碱性结构部分(例如酰胺基或酰亚胺基)的那些最适合。含氮分散剂与乙酰乙酸烷基酯(例如乙酰乙酸乙酯(EAA))的反应例如描述于美国专利Nos.4,839,071;4,839,072和4,579,675中。含氮分散剂与甲酸的反应例如描述于美国专利No.3,185,704中。含氮分散剂与其他适合的封端剂的反应产物描述于美国专利Nos.4,663,064(羟基乙酸);4,612,132;5,334,321;5,356,552;5,716,912;5,849,676;5,861,363(碳酸烷基酯和亚烷基酯,例如碳酸亚乙酯);5,328,622(单环氧化物);5,026,495;5,085,788;5,259,906;5,407,591(聚(例如双)-环氧化物)和4,686,054(马来酸酐或琥珀酸酐)中。前列并非穷举的;其他将含氮分散剂封端的方法为本领域技术人员已知的。

[0051] 对于足够的活塞沉积物控制,可将含氮分散剂以提供给润滑油组合物约0.03至约0.15质量%,优选约0.07至约0.12质量%氮的量加入。

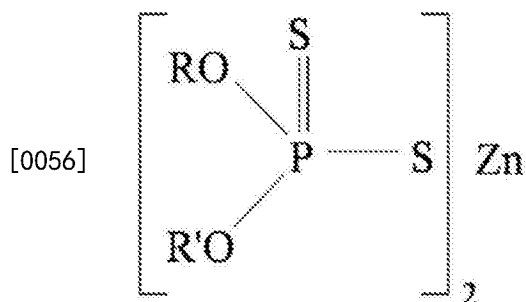
[0052] 无灰分散剂在性质上为碱性的,因此取决于极性基团的性质和分散剂是否被硼酸化或用封端剂处理,TBN可以为约5至约200mg KOH/g。然而,已知高水平的碱性分散剂氮对常用于形成发动机密封件的含氟弹性体材料具有有害作用,因此优选使用提供活塞沉积物控制所需的最小量的分散剂和基本不使用分散剂,优选不使用TBN大于5的分散剂。优选所用分散剂的量将赋予润滑油组合物不大于4,优选不大于3mg KOH/g的TBN。另外优选分散剂提供给润滑油组合物不大于30,优选不大于25%的TBN。

[0053] 可将其他添加剂并入本发明组合物中以使它们满足特殊要求。可包含在润滑油组合物中的添加剂的实例为金属防锈剂、粘度指数改进剂、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、摩擦改进剂、其他分散剂、消泡剂、抗磨损剂和倾点下降剂。一些在下面更详细地讨论。

[0054] 二烷基二硫代磷酸金属盐通常用作抗磨损和抗氧化剂。金属可为碱金属或碱土金

属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐最常以基于润滑油组合物的总重量0.1-10重量%,优选0.2-2重量%的量用于润滑油中。它们可根据已知技术如下制备:首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA),通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_2 反应,然后将形成的DDPA用锌化合物中和。例如,二硫代磷酸可通过使伯和仲醇的混合物反应而制备。作为选择,可制备多种二硫代磷酸,其中一个上的烷基性质上为完全仲,其他上的烷基性质上完全为伯。为制备锌盐,可使用任何碱性或中性锌化合物,但最通常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于在中和反应中使用过量碱性锌化合物,商业添加剂通常含有过量锌。

[0055] 优选的二烷基二硫代磷酸锌为二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,并可通过下式表示:



[0057] 其中R和R'可为相同或不同的含有1-18,优选2-12个碳原子的烷基,包括基团如烷基、链烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团。特别优选作为基团R和R'的为含有2-8个碳原子的烷基。因此,所述基团可例如为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、正己基、异己基、正辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、苯基、丁基苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为得到油溶性,二硫代磷酸中的碳原子(即R和R')总数将通常为约5或更大。二烷基二硫代磷酸锌可因此包括二烷基二硫代磷酸锌。当使用含有磷水平基于组合物的总质量为约0.02至约0.12质量%,例如约0.03至约0.10质量%或约0.05至约0.08质量%的润滑剂组合物时,本发明可特别有用。在一个优选的实施方案中,本发明润滑油组合物包含主要(例如50摩尔%以上,例如60摩尔%以上)衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌。

[0058] 氧化抑制剂或抗氧化剂降低矿物油在使用中的劣化倾向。氧化劣化可通过润滑剂中的淤渣、金属表面上的清漆状沉积物和粘度增加而证明。这种氧化抑制剂包括位阻酚,具有优选 C_5 - C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐,壬基酚硫化钙,油溶性酚盐和硫化酚盐,磷硫化或硫化烃,亚磷酸酯,金属硫代氨基甲酸盐,如美国专利No. 4,867,890所述的油溶性铜化合物,和含钼化合物。

[0059] 具有至少2个直接连接在一个胺氮上的芳族基团的典型油溶性芳族胺含有6-16个碳原子。所述胺可含有多于2个芳族基团。具有总计至少3个芳族基团且其中两个芳族基团通过共价键或原子或基团(例如氧或硫原子,或 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 或亚烷基)连接且两个直接连接在一个胺氮上的化合物也认为是具有至少两个直接连接在氮上的芳族基团的芳族胺。芳环通常由选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氨基、羟基和硝基的一个或多个取代基取代。

[0060] 通常组合使用多种抗氧化剂。在一个优选实施方案中,本发明润滑油组合物包含约0.1至约1.2质量%胺类抗氧化剂和约0.1至约3质量%酚类抗氧化剂。在另一优选实施方案中,本发明润滑油组合物包含约0.1至约1.2质量%胺类抗氧化剂、约0.1至约3质量%酚类抗

氧化剂和提供给润滑油组合物约10至约1000ppm钼的量的钼化合物。

[0061] 适合粘度改进剂的代表性实例为聚异丁烯、乙烯与丙烯的共聚物、聚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、不饱和二羧酸与乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物，和苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯和异戊二烯/丁二烯的部分氢化共聚物，以及丁二烯和异戊二烯的部分氢化均聚物。

[0062] 还可包含与成品油的其他成分相容的摩擦改进剂和燃料节约试剂。这种材料的实例包括较高脂肪酸的甘油基单酯，例如单油酸甘油酯；长链多羧酸与二醇的酯，例如二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯；噻唑啉化合物；和烷氧基化烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺，例如乙氧基化动物脂胺和乙氧基化动物脂醚胺。

[0063] 其他已知的摩擦改进剂包括油溶性有机钼化合物。这种有机钼摩擦改进剂还提供给润滑油组合物抗氧化剂和抗磨损剂责任。这种油溶性有机钼化合物的实例包括二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物等，及其混合物。特别优选二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼。

[0064] 另外，钼化合物可为酸性钼化合物。通过ASTM试验D-664或D-2896滴定程序测量，这些化合物将与碱性氮化合物反应且通常为六价的。包括钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其他碱金属钼酸盐和其他钼盐，例如钼酸氢钠、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物。

[0065] 用于本发明组合物中的钼化合物为下式的有机钼化合物：

[0066] $\text{Mo}(\text{ROCS}_2)_4$ 和

[0067] $\text{Mo}(\text{RSCS}_2)_4$ ，

[0068] 其中R为选自烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基，通常具有1-30个碳原子，优选2-12个碳原子，最优选2-12个碳原子的烷基的有机基团。尤其优选钼的二烷基二硫代氨基甲酸盐。

[0069] 用于本发明润滑组合物中的另一组有机钼化合物为三核钼化合物，尤其是式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些及其混合物，其中L独立地选自具有有机基团的配体，所述有机基团具有足以使得化合物可溶或可分散在油中的碳原子数，n为1-4，k为4-7，Q选自中性供电子化合物如水、胺、醇、膦和醚，且z为0-5且包括非化学计量值。在所有配体有机基团中应总共存在至少21个碳原子，例如至少25、至少30或至少35个碳原子。

[0070] 分散剂-粘度指数改进剂充当粘度指数改进剂和分散剂。分散剂-粘度指数改进剂的实例包括胺(如多胺)与烃基取代的单羧酸或二羧酸的反应产物，其中烃基取代基包含足够长的链以赋予化合物粘度指数改进性能。通常粘度指数改进剂分散剂可例如为乙烯醇的 C_4 - C_{24} 不饱和酯或 C_3 - C_{10} 不饱和单羧酸或 C_4 - C_{10} 二羧酸与具有4-20个碳原子的不饱和含氮单体的聚合物； C_2 - C_{20} 烯烃与用胺、羟胺或醇中和的不饱和 C_3 - C_{10} 单羧酸或二羧酸的聚合物；或通过 C_4 - C_{20} 不饱和含氮单体接枝其上或通过不饱和酸接枝在聚合物骨架上，然后使经接枝酸的羧酸基团与胺、羟胺或醇反应而进一步反应的乙烯与 C_3 - C_{20} 烯烃的聚合物。

[0071] 另外称作润滑油流动改进剂(LOFI)的倾点下降剂降低流体流动或可倒出的最小温度。这种添加剂为熟知的。改善流体低温流动性的那些添加剂通常为富马酸 C_8 - C_{18} 二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物，和聚甲基丙烯酸酯。泡沫控制可通过聚硅氧烷类型的消泡剂，例如

硅油或聚二甲基硅氧烷提供。

[0072] 一些上述添加剂可提供多种效果；因此例如单一添加剂可充当分散剂-氧化抑制剂。此路线为熟知的，在这里不需要进一步详述。

[0073] 在本发明中，还可优选包含保持共混物的粘度稳定性的添加剂。因此，尽管含有极性基团的添加剂在预混合阶段中实现适当的低粘度，已观察到当长时间储存时一些组合物的粘度提高。在控制此粘度提高中有效的添加剂包括长链烃，所述长链烃通过与如前文所述制备无灰分散剂中使用的单-或二羧酸或酐反应而官能化。

[0074] 当润滑组合物包含一种或多种上述添加剂时，各个添加剂通常以能使添加剂提供其理想功能的量混入基油中。

[0075] 当润滑组合物包含一种或多种上述添加剂时，各个添加剂通常以能使添加剂提供其理想功能的量混入基油中。当用于曲轴箱润滑剂中时，这种添加剂的代表性有效量列于下面。所有列值规定为质量百分数活性成分。

[0076] 表II

[0077]

添加剂	质量%(宽)	质量%(优选的)
金属清净剂	0.1-15	0.2-9
腐蚀抑制剂	0-5	0-1.5
金属二烷基二硫代磷酸盐	0.1-6	0.1-4
抗氧化剂	0-5	0.01-3
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
消泡剂	0-5	0.001-0.15
助抗磨剂	0-1.0	0-0.5
摩擦改进剂	0-5	0-1.5
粘度改进剂	0.01-10	0.25-3
基本油料	余量	余量

[0078] 完全配制的本发明润滑油组合物优选具有至少6mg KOH/g，例如约6至约18mg KOH/g的TBN (ASTM D2896)。更优选本发明组合物具有至少8.5mg KOH/g，例如约8.5或9至18mg KOH/g的TBN。

[0079] 完全配制的本发明润滑油组合物优选具有约1.1质量%或更小，优选约1.0质量%或更小，更优选约0.8质量%或更小，例如0.5质量%或更小的硫酸盐灰分 (SASH) 含量 (ASTM D-874)。

[0080] 优选，完全配制的本发明润滑油组合物的至少5%，优选至少10%，更优选至少20%的组成TBN (如根据ASTM D4739测量) 得自包含至少一种式I胺的无灰TBN来源。更优选，完全配制的本发明润滑油组合物的至少5%，优选至少10%，更优选至少20%的组成TBN得自至少一种式I胺。优选，完全配制的本发明润滑油组合物包含赋予组合物约0.5至约4mg KOH/g，优选约1至约3mg KOH/g的TBN (如根据ASTM D4739测量) 的量的式I胺。

[0081] 完全配制的本发明润滑油组合物还优选具有小于约0.4质量%，更小于约0.35质量%，更优选小于约0.03质量%，例如小于约0.20质量%的硫含量。优选，完全配制的润滑油组合物 (具有润滑粘度的油加所有添加剂和添加剂稀释剂) 的Noack挥发度 (ASTM D5880) 不大

于13,例如不大于12,优选不大于10。完全配制的本发明润滑油组合物优选具有不大于1200ppm磷,例如不大于1000ppm磷,或不大于800ppm磷,例如不大于600ppm磷,或不大于500或400ppm磷。

[0082] 尽管不是必需的,但可理想地制备一种或多种包含添加剂的添加剂浓缩物(浓缩物有时称作添加剂包),由此可将几种添加剂同时加入油中以形成润滑油组合物。用于制备本发明润滑油组合物的浓缩物可例如包含约5至约30质量%一种或多种式(I)化合物;约10至约40质量%含氮分散剂;约2至约20质量%胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、钼化合物或其混合物;约5-40质量%清净剂;和约2至约20质量%金属二烷基二硫代磷酸盐。

[0083] 最终组合物可使用5-25质量%,优选5-18质量%,通常10-15质量%浓缩物,其余为具有润滑粘度的油和粘度改进剂。

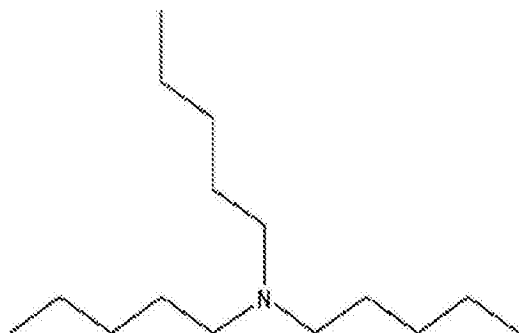
[0084] 这里表述的所有重量(和质量)百分数(除非另有指出)基于添加剂和/或添加剂包的活性成分(A.I.)含量,不包括任何相关稀释剂。然而,清净剂通常在稀释油中形成,所述稀释油不从产物中除去,且清净剂的TBN通常供给相关稀释油中的活性清净剂。因此,当指清净剂时,重量(和质量)百分数(除非另有指出)为活性成分和相关稀释油的总重量(或质量)百分数。

[0085] 参考以下实施例进一步理解本发明,其中除非另有指出,所有份为重量(或质量)份。

[0086] 合成实施例

[0087] 胺1:线性胺—三-正戊基胺(对比)

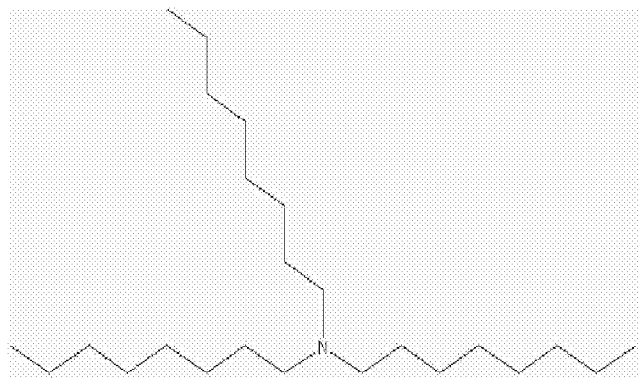
[0088]



[0089] 市售材料;可以以98%纯度由Tokyo Chemical Industry,Tokyo,日本和TCI America,Portland Oregon,美国得到。

[0090] 胺2:线性胺—三-正辛基胺(对比)

[0091]



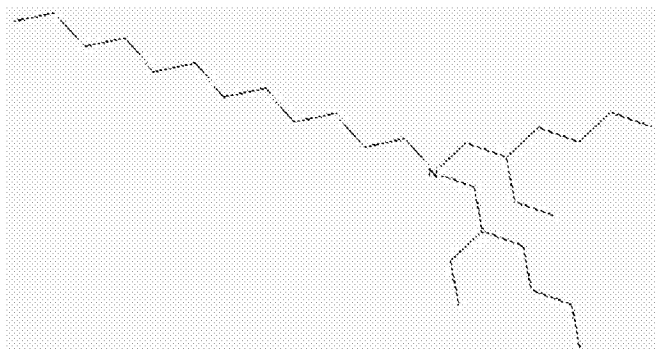
[0092] 市售材料;可以以95%纯度由Alfa Aesar,Johnson Matthey Company,Ward Hill,

Massachusetts, 美国得到。

[0093] 合成实施例1

[0094] 胺3: N,N-双(2-乙基己基)十二烷-1-胺(对比)

[0095]

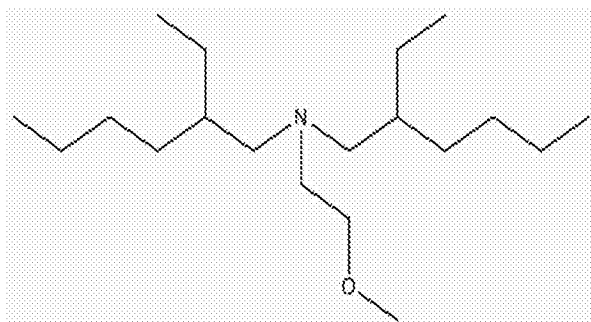


[0096] 将1L金属反应器中装入十二烷-1-胺(50g, 270毫摩尔)、2-乙基己醛(78g, 582毫摩尔)、碳载钯(3g, 胺的1%)和乙醇(500mL)。当以600rpm搅拌时, 将氢气流设置在室温下5.0巴(装入4次氢气; 反应消耗总计16.8巴氢气)。然后将溶液经C盐过滤并浓缩。反应得到102g含有单-和二-烷基化产物的黄色油。将二烷基化产物通过柱色谱[庚烷/乙酸乙酯99.8/0.2]提纯并分离, 这产生浅黄色油(47g, 43.4%收率)。GC-MS确认产物纯度为100.00%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 0.86 (m, 15H), 1.26 (m, 38H), 2.08 (d, 4H), 2.26 (t, 2H)。

[0097] 合成实施例2

[0098] 胺4: 2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-(2-甲氧基乙基)己-1-胺(本发明)

[0099]

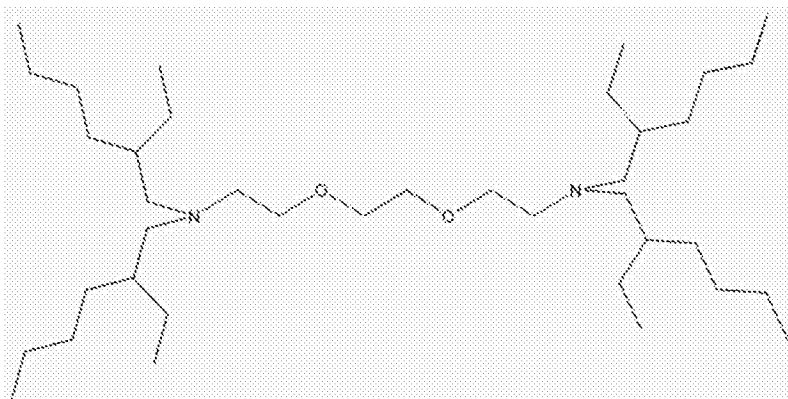


[0100] 将2-甲氧基乙胺(10g, 133毫摩尔)、2-乙基己醛(37.6g, 293毫摩尔)和二氯甲烷(DCM, 40g)在装配有回流冷凝器、热电偶、顶入式搅拌器和氮气覆盖层的250mL4颈圆底烧瓶中在室温下搅拌。将混合物保持搅拌3小时。将三乙酰氧基氢硼化钠(STAB, 62.1g, 293毫摩尔)逐滴缓慢加入烧瓶中。¹H NMR显示反应完成并用饱和碳酸氢钠水溶液骤冷。将有机层用饱和含水碳酸氢钠和盐水洗涤。然后将该层经硫酸镁干燥, 过滤并浓缩, 得到浑浊的橙色油。将产物通过柱色谱[庚烷/乙酸乙酯95/5]提纯, 产生无色油(30.4g, 76%收率)。GC-MS确认产物纯度为97%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 0.81-0.91 (m, 12H), 1.20-1.38 (m, 18H), 2.18 (d, 4H), 2.54 (t, 2H), 3.33 (s, 3H), 3.41 (t, 2H)。

[0101] 合成实施例3

[0102] 胺5: N,N'-(2,2'-(乙烷-1,2-二基双(氧基))双(乙烷-2,1-二基))双(2-乙基-N-(2-乙基己基)己-1-胺)(本发明)

[0103]

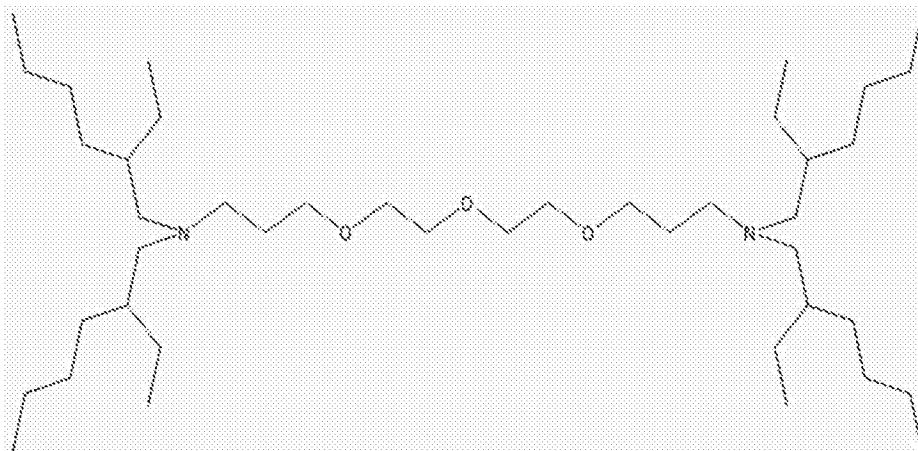


[0104] 将2,2'-(乙烷-1,2-二基双(氧基))二乙胺(12.5g,84毫摩尔)、2-乙基己醛(47.6g,371毫摩尔)和DCM(50g)在装配有回流冷凝器、热电偶、顶入式搅拌器和氮气覆盖层的250mL4颈圆底烧瓶中在室温下搅拌。将混合物保持搅拌12小时。将STAB(86g,405毫摩尔)缓慢地逐滴加入烧瓶中。¹H NMR显示反应完成并用饱和碳酸氢钠水溶液骤冷。将有机层用饱和含水碳酸氢钠和盐水洗涤。然后将该层经硫酸镁干燥,过滤并浓缩,得到浅黄色油。将产物通过柱色谱[庚烷/乙酸乙酯80/20]提纯(63.7g,63%收率),产生清澈油。GC-MS确认产物纯度为99%。¹H NMR(300MHz,CDCl₃) δ0.81-0.91(m,24H),1.22-1.36(m,36H),2.17(d,8H),2.56(m,4H),3.49(t,4H),3.57(s,4H)。

[0105] 合成实施例4

[0106] 胺6:N,N'-(3,3'-(2,2'-氧基双(乙烷-2,1-二基)双(氧基)双(丙烷-3,1-二基)双(2-乙基-N-(2-乙基己基)己-1-胺)(对比)

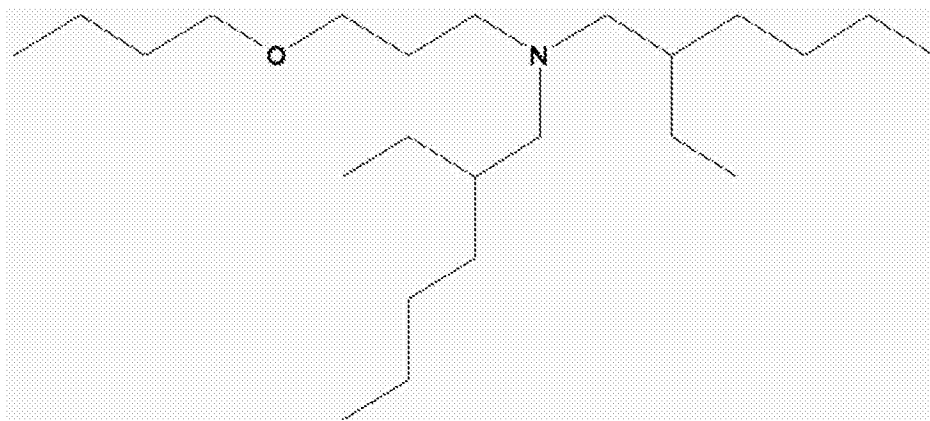
[0107]



[0108] 将3,3'-(2,2'-氧基双(乙烷-2,1-二基)双(氧基))二丙烷-1-胺(12.5g,56.7毫摩尔)、2-乙基己醛(32.0g,250毫摩尔)和DCM(50g)在装配有回流冷凝器、热电偶、顶入式搅拌器和氮气覆盖层的250mL4颈圆底烧瓶中在室温下搅拌。将混合物保持搅拌12小时。将STAB(57.7g,272毫摩尔)缓慢地逐滴加入烧瓶中。¹H NMR显示反应完成并用饱和碳酸氢钠水溶液骤冷。将有机层用饱和含水碳酸氢钠和盐水洗涤。然后将该层经硫酸镁干燥,过滤并浓缩,得到橙色油。将产物通过柱色谱[庚烷/乙酸乙酯75/25]提纯(29.71g,77%收率),产生黄色油。GC-MS确认产物纯度为97%。¹H NMR(300MHz,CDCl₃) δ0.81-0.91(m,24H),1.19-1.36(m,36H),1.68(quin,4H),2.09(d,8H),2.35(t,4H),3.48(t,4H),3.55-3.66(m,8H)。

[0109] 合成实施例5

[0110] 胺7: N-(3-(丁氧基丙基)-2-乙基-N-(2-乙基己基)己-1-胺(对比)

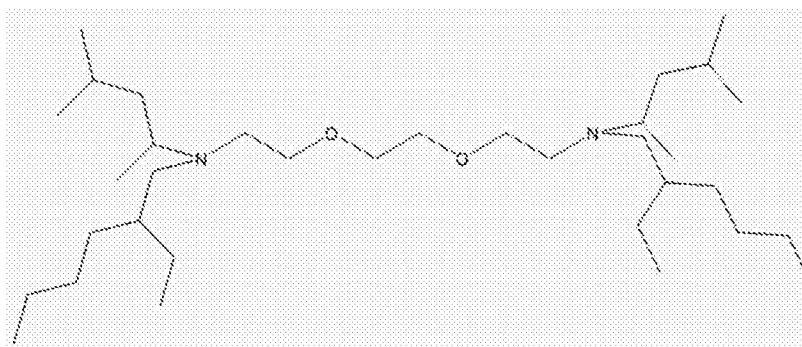


[0111]

[0112] 将3-丁氧基丙-1-胺(12.0g, 91毫摩尔)和2-乙基己醛(25.8g, 201毫摩尔)在装配有回流冷凝器、热电偶、顶入式搅拌器和氮气覆盖层的250mL4颈圆底烧瓶中在室温下搅拌。将混合物保持搅拌3小时。将STAB(42.6g, 201毫摩尔)缓慢地逐滴加入烧瓶中。在完成STAB的加入以后加入DCM(22g)。¹H NMR显示反应完成并用饱和碳酸氢钠水溶液骤冷。将有机层用饱和含水碳酸氢钠和盐水洗涤。然后将该层经硫酸镁干燥, 过滤并浓缩, 得到红色油。将产物通过柱色谱[庚烷/乙酸乙酯90/10]提纯(27.3g, 84%收率), 产生黄色油。GC-MS确认产物纯度为99%。¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 0.81-0.94 (m, 15H), 1.20-1.43 (m, 20H), 1.50-1.60 (m, 2H), 1.61-1.70 (m, 2H), 2.10 (d, 4H), 2.36 (t, 4H), 3.37-3.45 (m, 4H)。

[0113] 合成实施例6

[0114] 胺8: N,N'-((乙烷-1,2-二基双(氧基))双(乙烷-2,1-二基))双(2-乙基-N-(4-甲基戊烷-2-基)己-1-胺)(对比)



[0115]

[0116] 步骤1: N,N'-((乙烷-1,2-二基双(氧基))双(乙烷-2,1-二基))双(4-甲基戊烷-2-胺)

[0117] 将装配有冷凝器、机械搅拌器、滴液漏斗、热电偶和氮气入口的1L3颈圆底烧瓶以<20mL/min装入在450mL二氯甲烷中的20g(0.1350摩尔)2,2'-(亚乙基二氧基)双(乙胺)。随着搅拌加入STAB(31.44g)。然后将31.0g4-甲基-2-戊酮经40分钟逐滴加入悬浮液中。在用冰浴冷却至23℃以后, 将混合物在室温下搅拌约1.5小时, 并保持另外一天。将粗产物与饱和碳酸钠水溶液(30%)(120ml)和水(60ml)的混合物搅拌。将水相用水(100ml)稀释, 摇动, 分离并用DCM(50ml)洗涤。将结合有机相用水(2×150ml)洗涤。然后通过摇动将它用硫酸镁干燥并过滤。

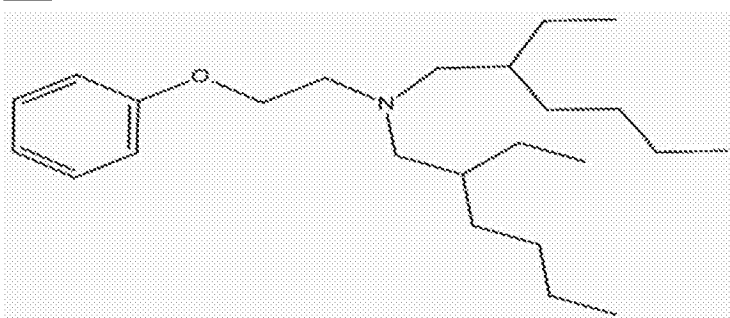
[0118] 步骤2

[0119] 将装配有冷凝器、100mL均压滴液漏斗、氮气入口、数字式温度计和具有PTFE桨叶的机械搅拌器的1L3颈圆底烧瓶中装入来自以上步骤1的粗产物；在560mL二氯甲烷中的N,N'-((乙烷-1,2-二基双(氧基))双(乙烷-2,1-二基))双(4-甲基戊烷-2-胺)溶液。向该溶液中加入40.06g STAB,其后8.11g冰乙酸。然后经~30分钟将溶于15ml DCM中的38.08g2-乙基己醛逐滴加入搅拌混合物中。然后将混合物在环境温度下搅拌1.5小时,并使其保持整夜。将粗产物用饱和碳酸钠水溶液(30%)(120ml)和水(60ml)搅拌。然后加入200ml乙酸乙酯和100ml水,摇动混合物并分离有机层。将水相用100ml乙酸乙酯洗涤,然后将结合有机相用水(2×100ml)洗涤。通过摇动将它用硫酸镁干燥,过滤并在高真空下蒸发以留下28.5g浅黄色油(经2个步骤,收率28.5g,39%,GC-MS>96%纯度)。¹H NMR(300MHz,CDCl₃) δ0.57-1.73(m, 54H); 1.99-2.27(m, 4H); 2.29-2.47(m, 2H); 2.48-2.78(m, 4H); 3.23-3.59(m, 8H)。

[0120] 合成实施例7

[0121] 胺9:2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-(2-苯氧基乙基)己-1-胺(对比)

[0122]



[0123] 将装配有冷凝器、添加漏斗和机械搅拌器的1L3颈圆底烧瓶中装入2-苯氧基乙胺(25g(98%纯度),179毫摩尔,1当量)、STAB(94g(97%纯度),429毫摩尔,2.4当量)和450mL DCM和磁力搅拌器。将添加漏斗中装入2-乙基己醛(50.4g(99%纯度),393毫摩尔,2.2当量)和25mL DCM。使反应保持整夜而不搅拌。将反应用饱和溶液NaHCO₃骤冷,将有机相分离并再次用NaHCO₃处理,然后用水洗涤。将有机相用MgSO₄干燥,过滤并浓缩。得到61.4g(95%收率)浅黄色油。GC-MS分析显示所需二烷基化苯氧基乙胺(>97%纯度)的存在。¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ0.78-0.95(m, 12H); 1.16-1.47(m, 18H); 2.25(d, 4H); 2.77(t, 2H); 3.98(t, 2H); 6.84-6.96(m, 3H); 7.22-7.32(m, 2H)。

实施例

[0124] 代表满足API CJ-4性能要求的商业重型柴油(HDD)发动机的参比组合物使用市售清净剂/抑制剂(DI)包(Infineum D3474,可由Infineum USA L.P.,Linden NJ,美国和Infineum UK Ltd.,Abingdon Oxfordshire,英国得到)制备,所述添加剂包包含清净剂、抗氧化剂、抗磨剂和摩擦改进添加剂的组合。以提高参比油的TBN2mg KOH/g的量向该参比油中加入各种胺化合物,如通过ASTM D4739测量。使所得润滑油组合物经受工业标准MB AK6密封试验,该试验用于量化对常用于形成发动机密封件的含氟弹性体材料具有的不利效果,且其必须合格以取得MB p228.51润滑剂的资格。结果显示于下表中:

[0125] 表III

[0126]

实施例 本发明/对比	胺	R ¹	R ²	R ³	胺 TBN ¹	TBN 提高 ²	MB AK6 试验参数(极限)			
							TS ^a (-50)	EAB ^b (-55)	VC ^c (0 至+5)	H ^d (-5 至+5)
1(参比)	—	—	—	—	—	—	-40.0	-36.0	0.50	-1.0
2(对比)	1	n	n	n	241	2	-65.7	-81.1	0.82	9.0
3(对比)	2	n	n	n	157	2	-71.4	-68.7	3.00	1.2
4(对比)	3	n	β	β	135	2	-57.0	-55.0	0.90	0.0
5(本发明)	4	2-烷氧基	β	β	186	3	-45.0	-47.7	0.78	1.0
6(本发明)	5	2-烷氧基	β	β	183	2	-49.6	-35.5	0.85	1.0
7(对比)	6	3-烷氧基	β	β	166	2	-60.5	-52.8	0.69	3.0
8(对比)	7	3-烷氧基	β	β	163	2	-54.2	-60.0	0.70	0.0
9(对比)	8	2-烷氧基	α	β	207	2	-54.0	-59.0	2.00	0.7
10(对比)	9	2-芳氧基	β	β	155	2	-54.0	-59.0	2.00	0.7

[0127] ¹胺化合物的tBN (ASTM D4739) 以mg KOH/g为单位

[0128] ²由于胺加入导致的润滑油组合物 (ASTM D4739) 的TBN提高 (mg KOH/g)

[0129] ^a拉伸强度的变化 (%) ^c体积的变化 (%)

[0130] ^b断裂伸长率变化 (%) ^d肖氏A硬度

[0131] 如表III的数据所示,线性烷基胺作为无灰TBN来源加入润滑剂中导致MB AK-6密封相容性试验的失败,表明这类润滑剂对发动机密封件具有不利影响(参见实施例2和3)。具有2个支化基团和一个线性基团的胺的加入还导致MB AK-6试验的失败(参见实施例4)。

[0132] 相反,如实施例5和6所示,当以足以提高润滑剂的TBN2mg KOH/g(如根据ASTM D4739测量)的量使用时,带有2个β-支化烷基和第二个碳上带有烷基醚的第三链的本发明胺证明MB AK-6氟代烃密封相容性。

[0133] 实施例7和8显示使用具有相同的两个支化烷基链且第三个链带有在第三个碳上的烷基醚的胺导致MB AK-6密封相容性试验的失败。实施例10显示使用具有相同的两个支化烷基链且第三个链带有在第二个碳上的芳基醚的胺也导致MB AK-6密封相容性试验的失败。

[0134] 通过引用将本文所述所有专利、文章和其他资料的公开内容全部并入本说明书中。如本文和所附权利要求中所呈现的包含多种指定组分、由多种指定组分组成或基本由多种指定组分组成的组合物的描述应解释为还包括通过将所述多种指定组分混合而制备的组合物。本发明原理、优选实施方案和操作模式已描述于前述说明书中。然而,由于所公开的实施方案被认为是说明性而不是限制性的,申请人主张其发明应不限于所公开的具体实施方案。本领域技术人员可不偏离本发明的精神而作出改变。