



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103649284 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280027375. 6

C10M 163/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 25

C10N 30/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 40/25 (2006. 01)

61/482, 244 2011. 05. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/034862 2012. 04. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/151084 EN 2012. 11. 08

(71) 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 M·F·威尔克斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

(51) Int. Cl.

C10M 133/44 (2006. 01)

C10M 133/46 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

摩托车发动机润滑剂

(57) 摘要

一种具有发动机和离合器的摩托车可通过向发动机而不是离合器中供入润滑剂而润滑,所述润滑剂包含具有润滑粘度的油、过碱性清净剂、分散剂、含磷酸的金属盐和具有具有至少约 8 个碳原子的烃基取代基和具有 2-8 个碳原子的羟烷基取代基的羟烷基取代咪唑啉。

1. 一种润滑具有发动机和离合器的摩托车的方法,其包括向其发动机而不是离合器中供入润滑剂,所述润滑剂包含:

- (a) 具有润滑粘度的油,
- (b) 过碱性清净剂,
- (c) 分散剂,
- (d) 含磷酸的金属盐,和

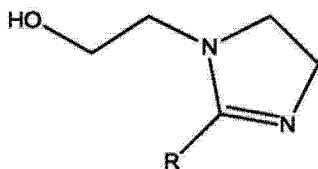
(e) 具有具有至少约 8 个碳原子的烃基取代基的羟烷基取代咪唑啉,其中羟烷基取代基包含 2 至约 8 个碳原子。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中羟烷基取代咪唑啉的量为润滑剂的约 0.01 至约 5 重量 %。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中羟烷基取代咪唑啉包括 1-(羟烷基)-2-(烃基)咪唑啉。

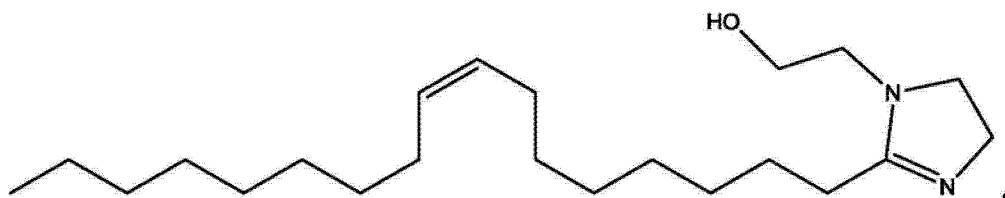
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中羟烷基取代咪唑啉包括 1-(2-羟乙基)-2-(C_8-C_{24} 脂族烃基)咪唑啉。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中羟烷基取代咪唑啉由下式表示:



其中 R 为具有 8 至约 24 个碳原子的支化或非支化、饱和或不饱和脂族烃基团。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中羟烷基取代咪唑啉由下式表示:



7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中过碱性清净剂包括过碱性磺酸钙清净剂。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中过碱性清净剂以约 0.6 至约 5 重量 % 的量存在。

根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其中分散剂包含琥珀酰亚胺分散剂。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中分散剂以约 0.3 至约 6 重量 % 的量存在。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其中含磷酸的金属盐包括二烷基二硫代磷酸锌。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法,其中含磷酸的金属盐以约 0.1 至约 4 重量 % 的量存在。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项的方法,其中摩托车发动机为四冲程火花点火汽油发动机。

14. 一种润滑剂,其包含:

- (a) 具有润滑粘度的油,

- (b) 过碱性清净剂,
 - (c) 分散剂,
 - (d) 含磷酸的金属盐, 和
 - (e) 具有具有至少约 8 个碳原子的烃基取代基的羟烷基取代咪唑啉, 其中羟烷基取代基包含 2 至约 8 个碳原子。
15. 一种通过将权利要求 14 的组分混合而制备的组合物。
16. 一种润滑剂, 其包含:
- (a) 具有润滑粘度的油,
 - (b) 过碱性清净剂,
 - (c) 分散剂,
 - (d) 含磷酸的金属盐, 和
 - (e) 具有具有至少约 8 个碳原子的烃基取代基的烷氧基取代咪唑啉, 其中烷氧基烷基取代基包含 3 至约 9 个碳原子。
17. 一种润滑内燃机的方法, 其包括向其中供入如前述权利要求 1-16 中任一项所定义的润滑剂。
18. 根据权利要求 17 的方法, 其中内燃机包括摩托车发动机, 且其中润滑剂不润滑与所述发动机有关的离合器。

摩托车发动机润滑剂

[0001] 发明背景

[0002] 所公开的技术涉及适于摩托车的润滑剂,所述摩托车不具有通过相同润滑剂润滑的离合器,例如具有非润滑(“干”)离合器片。

[0003] 摩托车润滑剂通常提供给发动机(曲轴箱)和湿离合器润滑。尽管通常通过相同流体润滑,这两种器件通常具有不同的润滑需求。例如,发动机的润滑理想地提供低金属-金属摩擦以促进良好的燃料经济性。(通常,提及的“金属”为钢。)然而,通常想要位于湿离合器内的金属-组合物界面的摩擦系数相对高,以确保良好的啮合和电力输送。另外,摩托车润滑剂还润滑其它器件如齿轮或轴承,所述器件各自具有它们自己的润滑需求。近年来设计了许多润滑剂以润滑摩托车(也称为摩托车或小型机车(motorscooter))。一种这类润滑剂描述于美国专利公开 2008-0096778, Breon 等人,2008 年 4 月 24 日中。

[0004] 由于它们要求的变化且苛刻的润滑性能,摩托车润滑剂通常专门设计用于摩托车中。即,用于润滑客车发动机的典型润滑剂通常不用于摩托车。这类润滑剂可显示出低摩擦系数,这对润滑多数摩托车中找到的湿离合器而言是不理想的。近年来,两类润滑剂技术简单地应用、发散。

[0005] 然而,存在一定数量的摩托车,所述摩托车不使用湿离合器,而是“干”或非润滑离合器或离合器片。(同样,可存在摩托车,其湿离合器通过与润滑发动机的润滑剂分开的润滑剂润滑。)对于那些摩托车,高金属-组合物摩擦不利于发动机且就它可干扰提供尽可能低的金属-金属界面摩擦而言,实际上是不理想的。尽管解决该问题的一条可能的路线是从润滑剂中除去提供高金属-组合物摩擦的那些组分,但这未必是理想的。通常谨慎地使这类润滑剂内的添加剂平衡,使得一种组分的脱除可以以无意的的方式影响润滑剂的性能。此外,从商业观点看,可能不理想的是备有多种完全摩托车润滑剂:一些用于具有湿离合器的摩托车,一些用于具有干离合器的摩托车。

[0006] 各种减摩添加剂是已知的。单油酸甘油酯(“GMO”)是用于发动机的熟知摩擦改进剂,例如如美国专利公开 2008-0280795, Fujitsu, 2008 年 11 月 13 日所述。然而, GMO 在本申请中显示出不是特别有效的。各种钼化合物也已知作为摩擦改进剂,如前述 US2008-0280795 所述。然而, Mo 化合物相对昂贵,因此在实现本申请中所需效果可能需要的浓度下是不切实际的。

[0007] 在润滑自动变速器,即不涉及湿离合器的润滑的器件方面,各种材料作为摩擦改进剂或摩擦稳定剂是已知的。美国专利 5,344,579, Ohtani 等人,1994 年 9 月 6 日公开了摩擦改进剂体系,其具有在一对摩擦表面之间建立并保持基本恒定的静态断裂摩擦系数的能力。该组合物的添加剂包含:(a) 羟烷基脂族咪唑啉,其中羟烷基含有 2 至约 4 个碳原子,且其中脂族基团为含有约 10 至约 25 个碳原子的无环烷基,和 (b) 二(羟烷基)脂族叔胺。特别优选的化合物据说是 1-羟乙基-2-十七碳烯基咪唑啉。

[0008] 美国专利公开 2008/0051306, Chasan 等人,2008 年 2 月 28 日公开了含有位阻胺化合物作为抗氧化剂的润滑剂组合物。所公开的润滑剂据说是官能流体,即润滑剂、水力流体或金属加工流体。抗氧化剂据说是特别重要的,即例如润滑剂的氧化降解尤其在机油中起

重要作用,因为发动机燃烧室中盛行的高温。可存在各种其它添加剂,包括例如防锈抑制剂和摩擦改进剂的实例:含氮化合物,例如杂环化合物,例如 2- 十七碳烯基 -1-(2- 羟乙基)咪唑啉。

[0009] 因此,所公开的技术通过提供添加剂的顶处理而解决以上问题,其可将传统摩托车润滑剂有效地转化成具有改进(降低)的金属-金属摩擦并产生改进的燃料经济性的润滑剂。顶处理可由消费者、零售商或厂商加入。所得润滑剂提供所需的摩擦系数降低,其通常反映在燃料经济性的提高。所公开的技术还可用于润滑通常的内燃机(即不排除摩托车发动机)。

[0010] 发明概述

[0011] 润滑具有发动机和离合器片的摩托车的方法,其包括向其发动机而不是离合器片中供入润滑剂,所述润滑剂包含:(a) 具有润滑粘度的油;(b) 过碱性清净剂;(c) 分散剂;(d) 含磷酸的金属盐;和(e) 具有具有至少 8 个碳原子的烃基取代基的羟烷基取代咪唑啉,其中羟烷基取代基包含 2-8 个碳原子。

[0012] 发明详述

[0013] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0014] 完全配制润滑剂(包括可作为顶处理加入或者厂商可包括的组分)会包含具有润滑粘度的油,也称为基油,作为一种组分。基油可选自 American Petroleum Institute(API)Base Oil Interchangeability Guidelines(美国石油协会基油可互换性指南)的组 I-V 中的任一种基油,即

[0015]

基油类别	硫(%)	饱和物(%)	粘度指数
组I	>0.03 和/或	<90	80-120
组II	≤0.03 和	≥90	80-120
组III	≤0.03 和	≥90	>120
组IV	所有聚 α 烯烃(PAO)		
组V	不包括在组I、II、III或IV中的所有其他基油。		

[0016] 组 I、II 和 III 为矿物油基本油料。具有润滑粘度的油可包括天然或合成油及其混合物。可使用矿物油和合成油的混合物,例如聚 α 烯烃油和 / 或聚酯油。

[0017] 天然油包括动物油和植物油(例如植物酸酯),以及矿物润滑油如液体石油以及烷烃、环烷烃或混合烷烃-环烷烃型的溶剂处理或酸处理矿物润滑油。加氢处理或加氢裂化油也是有用的具有润滑粘度的油。衍生自煤或页岩的具有润滑粘度的油也是有用的。

[0018] 合成油包括烃油和卤素取代的烃油,例如聚合和共聚烯烃及其混合物、烷基苯、聚苯、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫和它们的衍生物、其类似物和同系物。氧化烯聚合物和共聚物及其衍生物,和其中末端羟基已通过例如酯化或醚化改性的那些为另一类合成润滑油。其它合适的合成润滑油包括二羧酸的酯和由 C₅-C₁₂ 单羧酸和多元醇或多元醇醚制备的那些。其它合成润滑油包括含磷酸的液体酯、聚四氢呋喃、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。其它合成油包括通过费托反应制备的那

些,通常为加氢异构化费托合成烃或蜡。在一个实施方案中,油可通过费托天然气合成油(gas-to-liquid)合成程序制备,以及其它天然气合成油。

[0019] 可使用上文所述类型的天然或合成(及其混合物)的未精炼、精炼和再精炼油。未精炼油为不经进一步提纯处理,直接由天然或合成来源得到的那些。精炼油类似于未精炼油,不同的是已将它们在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性能。再精炼油通过类似于用于得到精炼油的方法应用于已用于服务的精炼油而得到。通常将再精炼油另外加工以除去废添加剂和油分解产物。

[0020] 本发明组合物还含有一种或多种清净剂。清净剂通常为过碱性材料,也称为过碱性或超碱性盐,其通常为均匀牛顿体系,其特征是金属含量超过根据金属和清净剂阴离子的化学计量存在的用于中和的量。过量金属的量通常表示为金属比,即金属的总当量与酸性有机化合物的当量之比。过碱性材料通过使酸性材料(例如二氧化碳)与酸性有机化合物、惰性反应介质(例如矿物油)、化学计量过量的金属碱和促进剂如苯酚或醇反应而制备。酸性有机材料通常具有足够的碳原子数目以提供油溶性。

[0021] 过碱性清净剂的特征可以为总碱值(TBN),中和所有材料的碱度所需的强酸的量,表示为 mg KOH/g 试样。就该文件而言,由于过碱性清净剂通常以含有稀释油的形式提供,TBN 基于无油再计算。一些有用的清净剂可具有 100-800 或 150-750 或 400-700 的 TBN。在某些实施方案中,清净剂可具有相对较低的 TBN,例如 70-270、140-250 或 180-220。

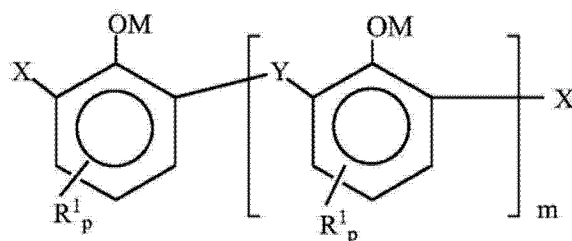
[0022] 用于制备碱金属盐的金属化合物通常为任何 1 族或 2 族金属化合物(元素周期表的 CAS 版本)。实例包括碱金属如钠、钾、锂、铜、镁、钙、钡、锌和镉。在一个实施方案中,金属为钠、镁或钙。盐的阴离子部分可以为氢氧根、氧、碳酸根、硼酸根或硝酸根。

[0023] 在一个实施方案中,润滑剂可含有过碱性磺酸盐清净剂。合适的磺酸包括磺酸和硫代磺酸,包括单或多核芳族或脂环族化合物。某些油溶性磺酸盐可由 $R^2-T-(SO_3^-)_a$ 或 $R^3-(SO_3^-)_b$ 表示,其中 a 和 b 各自为至少 1;T 为环状核,例如苯或甲苯; R^2 为脂族基团如烷基、链烯基、烷氧基或烷氧基烷基; $(R^2)-T$ 通常含有总计至少 15 个碳原子;且 R^3 为通常含有至少 15 个碳原子的脂族烃基。基团 T、 R^2 和 R^3 还可含有其它无机或有机取代基。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以为具有至少 8 的金属比的主要线性烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利申请 2005065045 的第 [0026]-[0037] 段所述。在一些实施方案中,线性烷基可在沿着烷基线性链的任何位置,但通常在线性链的 2、3 或 4 位上,在一些情况下,主要在 2 位上连接在苯环上。

[0024] 另一过碱性材料为过碱性苯酚盐清净剂。用于制备苯酚盐清净剂的苯酚可由 $(R^1)_a-Ar-(OH)_b$ 表示,其中 R^1 为具有 4-400 或 6-80 或 6-30 或 8-25 或 8-15 个碳原子的脂族烃基;Ar 为芳族基团,例如苯、甲苯或萘;a 和 b 各自为至少 1,其中 a 和 b 之和为至多 Ar 的芳族核上的可取代氢数目,例如 1-4 或 1-2。对于各个苯酚化合物,通常存在平均至少 8 个由 R^1 基团提供的脂族碳原子。苯酚盐清净剂有时还作为硫桥联物种提供。

[0025] 在一个实施方案中,过碱性材料为过碱性水杨苷清净剂。过碱性水杨苷清净剂通常为基于水杨苷衍生物的过碱性镁盐。这种水杨苷衍生物的通常实例可由下式表示:

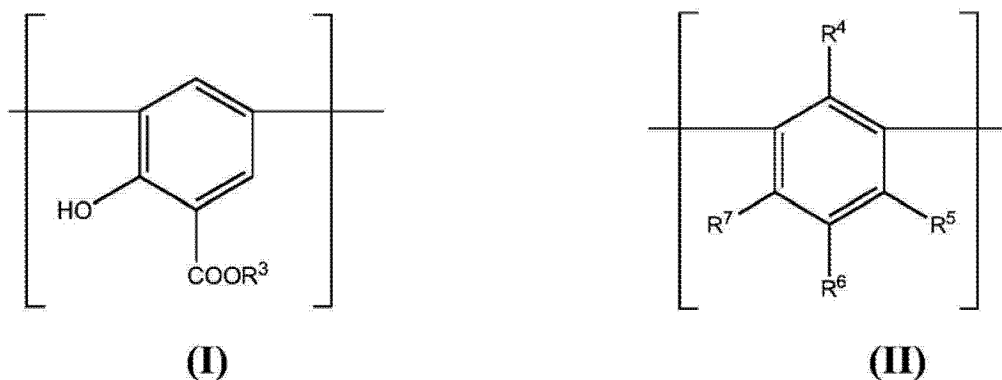
[0026]



[0027] 其中 X 为 $-\text{CHO}$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$, Y 为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 且 $-\text{CHO}$ 基团通常包含至少 10 摩尔 % 的 X 和 Y 基团; M 为氢、铵或金属离子的化合价 (即, 如果 M 为多价的, 则一个化合价通过所述结构满足, 且其它化合价通过其它物种如阴离子或者通过具有相同结构的另一情况满足), R^1_p 为具有 1-60 个碳原子的烃基, m 为 0 至通常 10, 且各个 p 独立地为 0、1、2 或 3, 条件是至少一个芳环含有 R^1 取代基且所有 R^1 基团中的碳原子总数为至少 7。当 m 为 1 或更大时, 一个 X 基团可以为氢。在一个实施方案中, M 为 Mg 离子的化合价或 Mg 和氢的混合物。水杨苷清净剂更详细地公开于美国专利 6, 310, 009 中, 其中具体参考它们的合成方法 (第 8 栏和实施例 1) 和 X 和 Y 各种物种的优选量 (第 6 栏)。

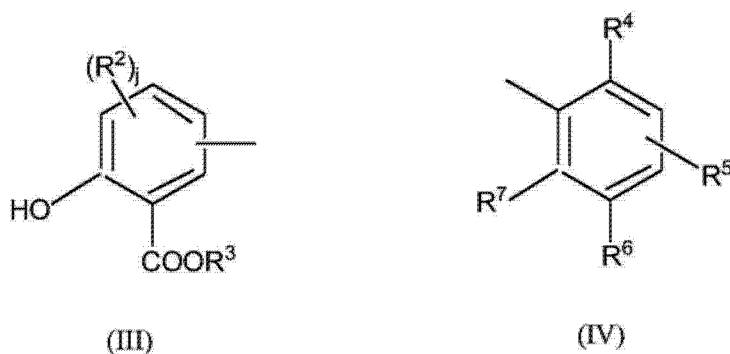
[0028] Salixarate 清净剂为可由包含至少一个式 (I) 或式 (II) 单元的化合物表示的过碱性材料:

[0029]



[0030] 化合物的各个末端具有式 (III) 或 (IV) 的端基:

[0031]



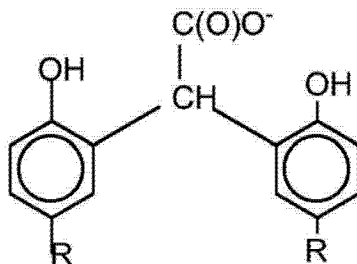
[0032] 这类基团通过二价桥联基团 A 连接, 所述基团可以为相同或不同的。在式 (I)-(IV) 中, R^3 为氢、烃基或金属离子的化合价; R^2 为羟基或烃基, 且 j 为 0、1 或 2; R^6 为氢、烃基或杂取代的烃基; R^4 为羟基且 R^5 和 R^7 独立地为氢、烃基或杂取代烃基, 或者 R^5 和 R^7 都为羟基且 R^4 为氢、烃基或杂取代烃基; 条件是 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个为含有至少 8 个碳原子的烃基; 且其中分子平均含有至少一个单元 (I) 或 (III) 和至少一个单元 (II) 或

(IV) 且组合物中单元 (I) 和 (III) 的总数与单元 (II) 和 (IV) 总数之比为 0.1:1-2:1。二价桥联基团“A”每次出现时可以为相同或不同的,包括 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$,其可衍生自甲醛或甲醛等价物(例如仲甲醛、甲醛水)。

[0033] Salixarate 衍生物及其制备方法更详细地描述于美国专利 No. 6, 200, 936 和 PCT 公开 W001/56968 中。认为 salixarate 衍生物具有主要线性,而不是大环结构,但两种结构都意欲包括在术语“salixarate”内。

[0034] 羟基乙酸盐清净剂是基于阴离子基团的类似过碱性材料,在一个实施方案中,其可具有结构:

[0035]



[0036] 其中各个 R 独立地为含有至少 4 或 8 个碳原子的烷基,条件是所有这类 R 基团中的碳原子总数为至少 12 或 16 或 24。作为选择,各个 R 可以为烯烃聚合物取代基。制备过碱性羟基乙酸盐清净剂的酸性材料为羟基芳族材料如羟基取代苯酚与羧酸反应物如羟基乙酸或另一 Ω -氧代链烷酸的缩合物。过碱性羟基乙酸清净剂和它们的制备方法更详细地公开于美国专利 6, 310, 011 及其中引用的参考文献中。

[0037] 过碱性清净剂也可以为过碱性水杨酸盐,例如取代水杨酸的碱金属或碱土金属盐。水杨酸可以为羟基取代的,其中各个取代基含有平均至少 8 个碳原子每取代基和 1-3 个取代基每分子。取代基可以为聚烯烃取代基。在一个实施方案中,羟基取代基含有 7-300 个碳原子并且可以为具有 150-2000 的分子量的烷基。过碱性水杨酸盐清净剂和它们的制备方法公开于美国专利 4, 719, 023 和 3, 372, 116 中。

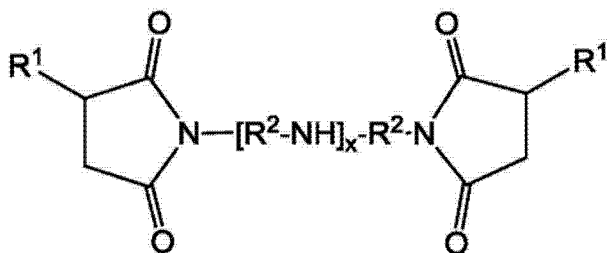
[0038] 其它过碱性清净剂可包括具有曼尼希碱结构的过碱性清净剂,如美国专利 6, 569, 818 所公开的。

[0039] 在某些实施方案中,以上清净剂(例如苯酚盐、水杨苷、salixarate、羟基乙酸盐或水杨酸盐)中的羟基取代芳环上的烷基取代基不含或者基本不含 C_{12} 脂族烷基(例如少于 1 重量%、0.1 重量%或 0.01 重量%的取代基为 C_{12} 脂族烷基)。在一些实施方案中,这类烷基取代基含有至少 14 或至少 18 个碳原子。

[0040] 本技术的配制剂中过碱性清净剂的量基于无油通常为至少 0.6 重量%,或者 0.7-5 重量%或 1-3 重量%。可存在单一清净剂或多种清净剂。

[0041] 本发明组合物中的另一组分为分散剂。分散剂是润滑剂领域中熟知的且主要包括称为无灰分散剂和聚合分散剂的那些。无灰分散剂如此称谓,是因为当提供时,它们不含金属,因此在加入润滑剂中时通常不贡献硫酸盐灰。然而,它们在加入包含含金属物种的润滑剂中时当然可与环境金属相互作用。无灰分散剂的特征是连接在较高分子量烃链上的极性基团。典型的无灰分散剂包括 N-取代的长链链烯基琥珀酰亚胺,其具有多种化学结构,通常包括:

[0042]

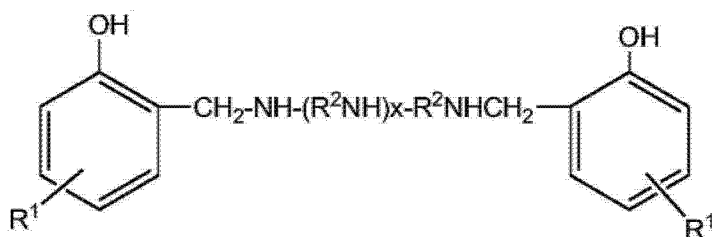


[0043] 其中 R^1 各自独立地为烷基, 常常为基于聚异丁烯前体、分子量 (M_n) 为 500–5000 的聚异丁烯基团, 且 R^2 为亚烷基, 通常亚乙基 (C_2H_4)。这类分子通常衍生自链烯基酰化剂与多胺的反应, 除以上所示简单的酰亚胺结构外, 两个结构部分之间的多种键是可能的, 包括多种酰胺和季铵盐。在上式中, 胺部分显示为亚烷基多胺, 但也可使用其它脂族和芳族单胺和多胺。另外, R^1 基团在酰亚胺结构上的多种键模式也是可能的, 包括各种环键。酰化剂的羰基与胺的氮原子之比可以为 1:0.5–1:3, 在其它情况下 1:1–1:2.75 或 1:1.5–1:2.5。琥珀酰亚胺分散剂更完整地描述于美国专利 4, 234, 435 和 3, 172, 892 以及 EP0355895 中。

[0044] 另一类无灰分散剂是高分子量酯。这些材料类似于上述琥珀酰亚胺, 不同之处在于它们可视为通过羟基酰化剂与多元脂族醇如甘油、季戊四醇或山梨糖醇反应而制备。这类材料更详细地描述于美国专利 3, 381, 022 中。

[0045] 另一类无灰分散剂为曼尼希碱。这些为通过较高分子量烷基取代的苯酚、亚烷基多胺与醛如甲醛缩合而形成的材料。这类材料可具有一般结构:

[0046]



[0047] (包括多种异构体等) 并更详细地描述于美国专利 3, 634, 515 中。

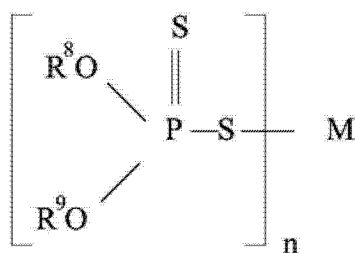
[0048] 其它分散剂包括聚合分散剂添加剂, 其一般为含有极性官能以赋予聚合物分散力特征的烃基聚合物。

[0049] 也可将分散剂通过与多种试剂中的任一种反应而后处理。其中, 这些为脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。详述该处理的参考列于美国专利 4, 654, 403 中。

[0050] 本技术的完全配制润滑剂中分散剂的量可以为润滑剂组合物的至少 0.1 重量%, 或者至少 0.3 重量% 或 0.5 重量% 或 1 重量%, 在某些实施方案中, 至多 9 重量%, 或 8 重量%, 或 6 重量%, 或 4 重量%, 或 3 重量%, 或 2 重量%。

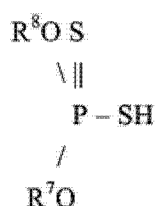
[0051] 润滑剂还可包含含磷酸的金属盐。下式的金属盐:

[0052]



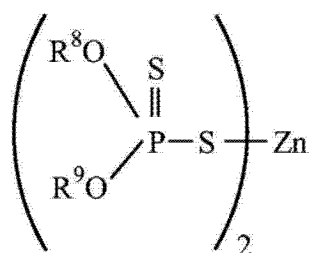
[0053] 其中 R^8 和 R^9 独立地为含有 3 至 30 或至 20、至 16, 或至 14 个碳原子的烃基, 是熟知的, 且容易通过五硫化二磷与醇或苯酚反应形成对应于下式的 O, O- 二烷基二硫代磷酸而得到:

[0054]



[0055] 该反应涉及在 20-200°C 的温度下将 4 摩尔醇或苯酚与 1 摩尔五硫化二磷混合。在该反应中释放硫化氢。然后使酸与碱金属化合物反应形成盐。具有化合价 n 的金属 M , 通常为铝、铅、锡、锰、钴、镍、锌或铜, 最优选为锌。因此碱金属化合物优选为氧化锌, 且所得金属化合物由下式表示:

[0056]



[0057] R^8 和 R^9 基团独立地为通常不含乙炔, 并且还通常来自烯键式不饱和的烃基。它们通常为烷基、环烷基、芳烷基或烷芳基且具有 3-20 个碳原子, 例如 3-16 个碳原子或至多 13 个碳原子, 例如 3-12 个碳原子。反应以提供 R^8 和 R^9 基团的醇可以为仲醇与伯醇的混合物, 例如 2-乙基己醇与 2-丙醇的混合物, 或者作为选择, 仲醇如 2-丙醇与 4-甲基-2-戊醇的混合物。

[0058] 这类锌盐通常称为二烷基二硫代磷酸锌或简称为二硫代磷酸锌。它们是熟知的且为润滑剂配制剂领域中技术人员容易得到的。在某些实施方案中, 二烷基二硫代磷酸锌可具有选择的 R^8 和 R^9 基团以降低润滑剂中的磷挥发度, 即提高润滑剂中磷的保持力。在发动机中提供良好磷保持力的合适配制剂例如公开于美国公开申请 2008-0015129 中, 例如参见权利要求书。

[0059] 如果存在的话, 完全配制润滑剂中含磷酸金属盐的量通常为 0.1-4 重量%, 在一些实施方案中, 0.5-2 重量% 或 0.75-1.25 重量%。浓缩物中它的浓度相应地提高至例如 5-20 重量%。

[0060] 本技术还包含具有具有至少约 8 个碳原子的烃基取代基的羟烷基取代咪唑啉, 其

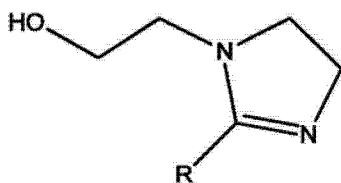
中羟烷基取代基包含 2 至约 8 个碳原子。这类材料在降低含有上述组分的润滑剂中的金属-金属摩擦系数方面可以是有效的。

[0061] 取代咪唑啉的量为适于可测定地降低金属-金属摩擦系数的量。这类量通常可以为 0.01-5 重量%，或者 0.025-2.5 重量%，或者 0.05-2 重量%，或者 0.1-1 重量%，或者 0.2-0.7 重量%。

[0062] 咪唑啉通常通过已知方法，例如通过羧酸 $R(O)OH$ 或其反应性等价物与二胺或多胺缩合而制备。在羟烷基咪唑啉的情况下，所述胺可具有结构如 $HO-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ ，但该结构中，包括羟基连接的具体亚烷基中可存在相当的变化。

[0063] 咪唑啉化合物可包括 1-(羟烷基)-2-(烷基)咪唑啉，更具体而言，其可以为 1-(2-羟乙基)-2-(C8-C24 脂族烷基)咪唑啉，可由以下通式表示：

[0064]

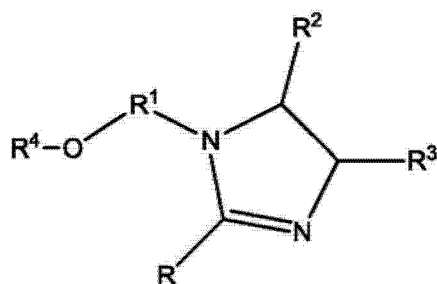


[0065] 其中 R 为具有 8-24 个碳原子的支化或非支化、饱和或不饱和脂族烷基团。

[0066] 作为选择，在某些实施方案中，以上咪唑啉环上显示的 R 基团可以为可具有一个或多个氧原子的烷基。例如，烷基可含有醚键或者羟基取代基或羰基，例如作为酮，或者作为酯键的一部分 ($-OC(O)-$ 或 $-C(O)O-$)。实例为通过羟基硬脂酸如 12-羟基硬脂酸缩合而制备的咪唑啉化合物。

[0067] 此外，在某些实施方案中，咪唑啉环上可存在多于一个烷基，以及如下文所述任选其它变体。该材料通常可由以下结构表示：

[0068]

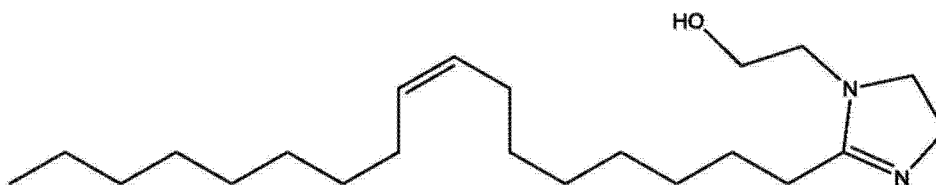


[0069] 其中 R 如上所述，且 R^1 为具有 2-8 个碳原子的亚烷基。 R^2 和 R^3 各自独立地为氢或具有 1-24 个碳原子的烷基（在一些实施方案中，它们中的一个可以为甲基），或者 R^2 和 R^3 可连接在一起形成环状结构。作为选择， R 、 R^2 和 R^3 可连接在咪唑啉环上不同于所示的那些其它碳原子上，因此表示不同的异构体。 R^4 可以为氢原子或具有 2-8 个碳原子的烷基，或者被 1、2 或 3 个氧或氮原子间隔的具有 2-8 个碳原子的烷基（例如含醚、含聚醚、含胺、含多胺或者含醚-胺的基团）。这类材料可通过羧酸与适当取代的二胺或多胺缩合而制备。

[0070] 因此，在一个实施方案中，本技术提供润滑剂，所述润滑剂包含：(a) 具有润滑粘度的油、(b) 过碱性清净剂、(c) 分散剂、(d) 含磷酸的金属盐，和 (e) 具有具有至少 8 个碳原子的烷基取代基的烷氧基烷基取代咪唑啉，其中烷氧基烷基取代基包含 3-9 个碳原子（例如在其烷基部分中的至少 2 个碳原子和在其烷氧基部分中的至多 7 个碳原子）。

[0071] 在一个实施方案中,咪唑啉可由下式表示,其中显示建议的命名:

[0072]



[0073] 1-(羟乙基)-2-(十七碳烯基)咪唑啉

[0074] 1-(羟乙基)-2-(8-十七碳烯基)咪唑啉

[0075] 1H-咪唑-1-乙醇,2-(8-十七碳烯-1-基)-4,5-二氢-

[0076] 但应当理解市售材料可以为各种异构体的混合物,特别地,长烃基链可包括对所显示的那些的明显变体。特别地,烃基链内的双键可位于不同的位置或者可完全不存在;它可以为顺式或反式的;或者在各个位置可存在多于一个双键。碳链也可以为支化的。烃基链的详细性质可反映出可制备咪唑啉的脂肪酸的结构。例如,如果咪唑啉由油酸制备,则双键通常在烃基链中的8位上或附近,如所示。其它酸如硬脂酸为完全饱和的。此外,可存在除所显示咪唑啉结构外的其它组分。这类材料可包括酰胺(非环化)、咪唑啉或酯缩合物。

[0077] 润滑剂通常包含,或者作为选择可不包含发动机润滑剂如摩托车发动机润滑剂中通常发现的任何其它添加剂。

[0078] 一种这类添加剂为粘度改进剂。粘度改进剂(VM)和分散剂粘度改进剂(DVM)是熟知的。VM和DVM的实例可包括聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、氢化乙烯基芳族-二烯共聚物(例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯)、苯乙烯-马来酸酯共聚物,和类似的聚合物质,包括均聚物、共聚物和接枝共聚物。DVM可包括含氮甲基丙烯酸酯聚合物如衍生自甲基丙烯酸甲酯和二甲基氨基丙胺的含氮甲基丙烯酸酯聚合物。

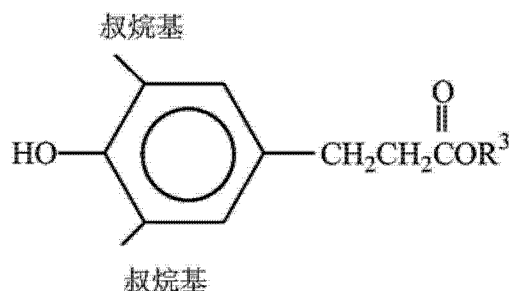
[0079] 市售VM、DVM和它们的化学类型的实例可包括如下:聚异丁烯(例如来自BP Amoco的Indopol™或来自ExxonMobil的Parapol™);烯烃共聚物(例如来自Lubrizol的Lubrizol™7060、7065和7067,以及来自Mitsui的Lucant™HC-2000L和HC-600);氢化苯乙烯-二烯共聚物(例如来自Shell的Shellvis™40和50,以及来自Lubrizol的LZ® 7308和7318);苯乙烯/马来酸酯共聚物,其为分散剂共聚物(例如来自Lubrizol的LZ® 3702和3715);聚甲基丙烯酸酯,其中一些具有分散剂性能(例如来自RohMax的Viscoplex™系列,来自Afton的粘度指数改进剂的Hitec™系列的那些,以及来自Lubrizol的LZ® 7702、LZ® 7727、LZ® 7725和LZ® 7720C);烯烃-接枝-聚甲基丙烯酸酯聚合物(例如来自RohMax的Viscoplex™2-500和2-600);和氢化聚异戊二烯星形聚合物(例如来自Shell的Shellvis™200和260)。可使用的粘度改进剂描述于美国专利5,157,088、5,256,752和5,395,539中。VM和/或DVM可以以至多20重量%的浓度用于官能流体中。可使用1-12重量%或3-10重量%的浓度。

[0080] 如本文件中所用,表述如“由式表示”表示呈现的式通常为所述化学品的结构的代表。然而,可发生微小的变化,例如位置异构化。意欲包括这类变化。

[0081] 另一组分可以为抗氧化剂。抗氧化剂包括酚类抗氧化剂,其可包括其中苯酚环上

的一个或两个邻位被大基团如叔丁基占据的受阻酚抗氧化剂。对位也可被烃基或桥联两个芳环的基团占据。在某些实施方案中,对位被含酯基团占据,例如下式的抗氧化剂:

[0082]



[0083] 其中 R^3 为含有例如 1-18 或 2-12 或 2-8 或 2-6 个碳原子的烃基如烷基;且叔烷基可以为叔丁基。这类抗氧化剂更详细地描述于美国专利 6,559,105 中。

[0084] 抗氧化剂还包括芳族胺。在一个实施方案中,芳族胺抗氧化剂可包括烷基化二苯胺,例如壬基化二苯胺,或者二壬基化与单壬基化二苯胺的混合物。

[0085] 抗氧化剂还包括硫化烯烃,例如单-或二硫化物或其混合物。这些材料通常具有具有 1-10,例如 1-4,或者 1 或 2 个硫原子的硫键。可硫化以形成本发明硫化有机组合物的材料包括油、脂肪酸和酯、烯烃和由其制备的聚烯烃、萜烯或迪尔斯阿尔德加合物。一些这类硫化材料的制备方法可在美国专利 Nos. 3,471,404 和 4,191,659 中找到。

[0086] 钼化合物也可用作抗氧化剂,且这些材料也可以以各种其它功能使用,例如抗磨剂或摩擦改进剂。美国专利 No. 4,285,822 公开了包含如下制备的含钼和含硫组合物的润滑油组合物:使极性溶剂、酸性钼化合物和油溶性碱性氮化合物结合以形成含钼配合物并使该配合物与二硫化碳接触以形成含钼和含硫组合物。

[0087] 钛化合物也可以为抗氧化剂。美国专利申请公开 2006-0217271 公开了多种钛化合物,包括钛醇盐和钛酸化分散剂,所述材料也可赋予沉积物控制和过滤性的改进。其它钛化合物包括钛羧酸盐如新癸酸盐。

[0088] 当然,抗氧化剂的典型量取决于具体的抗氧化剂和它各自的效力,但说明性总量可以为 0.01-5 重量%或 0.15-4.5 重量%或 0.2-4 重量%。

[0089] 除上述含磷酸金属盐外,可使用的另一添加剂为抗磨剂。抗磨剂的实例包括含磷抗磨/特压剂如金属硫代磷酸盐、磷酸酯及其盐、含磷羧酸、酯、醚和酰胺;和亚磷酸盐。在某些实施方案中,磷抗磨剂可以提供 0.01-0.2 或 0.015-0.15 或 0.02-0.1 或 0.025-0.08% 磷的量存在。通常,抗磨剂为二烷基二硫代磷酸锌 (ZDP)。对于可含有 11%P (基于无油计算) 的 ZDP,合适的量可包括 0.09-0.82%。不含磷抗磨剂包括硼酸酯(包括硼酸化环氧化物)、二硫代氨基甲酸酯化合物、含钼化合物和硫化烯烃。

[0090] 其它类型的抗磨剂包括酒石酸酯、酒石酰胺和酒石酰亚胺,例如油基酒石酰亚胺,以及通常羟基聚羧酸的酯、酰胺和酰亚胺。这些材料也可赋予润滑剂除抗磨性能外的其它功能。这些材料更详细地描述于美国公开 2006-0079413 和 PCT 公开 W02010/077630 中。

[0091] 可任选用于润滑油中的其它添加剂包括倾点下降剂、特压剂、抗磨剂、颜色稳定剂和消泡剂。

[0092] 除上述那些外,可用于本技术中的另一组分为辅助摩擦改进剂。这些摩擦改进剂是本领域技术人员熟知的。可使用的一系列摩擦改进剂包括在美国专利 4,792,410、

5, 395, 539、5, 484, 543 和 6, 660, 695 中。美国专利 5, 110, 488 公开了脂肪酸的金属盐, 尤其是锌盐用作摩擦改进剂。可使用的一系列辅助摩擦改进剂可包括:

[0093]

脂肪亚磷酸盐

脂肪酰胺

脂肪环氧化物

硼酸化脂肪环氧化物

硼酸化烷氧基化脂肪胺

脂肪酸的金属盐

硫化烯烃

脂肪咪唑啉

[0094]

脂肪胺

甘油酯

硼酸化甘油酯

烷氧基化脂肪胺

噁唑啉

羧烷基酰胺

钼化合物

烷基水杨酸酯的金属盐

烷基磷酸的胺盐

乙氧基化醇

聚羟基叔胺

二烷基酒石酸盐

[0095] 羧酸和聚亚烷基多胺的缩合物

[0096] ——及其两种或更多种的混合物。

[0097] 除非另有说明, 所述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, 即基于活性化学品。然而, 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。

[0098] 如本文件中所用, 表述如“由式表示”表示呈现的式通常为所述化学品的结构的代表。然而, 可发生微小的变化, 例如位置异构化。意欲包括这类变化。

[0099] 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:

[0100] 烃取代基, 即脂族 (例如烷基或链烯基)、脂环族 (例如环烷基、环烯基) 取代基, 和芳族 -、脂族 - 和脂环族取代的芳族取代基, 以及其中环通过该分子的另一部分完成 (例如两个取代基一起形成环) 的环状取代基;

[0101] 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 (例如卤素 (尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和亚硫酰基 (sulphoxy)) 的取代基;

[0102] 杂取代基, 即在本发明上下文中, 在具有主要烃性质的同时在由碳原子组成的环或链中含有不同于碳的取代基, 包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。杂原子包括硫、氧和氮。一般而言, 对于每 10 个碳原子, 在烃基中存在不多于 2, 优选不多于 1 个非烃取代基; 作为选择, 烃基中不存在非烃取代基。

[0103] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用, 使得最终配制剂的组分可能与

起初加入的那些不同。例如金属离子（例如清净剂的）可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子部位。由此形成的产品，包括经以其意欲用途使用本发明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组合物。

[0104] 尽管如本文所述润滑剂适用于具有干离合器（或者具有分开润滑的湿离合器）的摩托车发动机，它可更通常地用于其它发动机中。在一个实施方案中，内燃机可具有共同油箱，所述油箱将相同润滑组合物供给曲轴箱和可以在齿轮箱（变速器）中的至少一个齿轮或多个齿轮。在一个实施方案中，内燃机为四冲程发动机。在一个实施方案中，内燃机还一般性地称为小发动机。在一个实施方案中，小发动机可具有 2.2-19kW(3-25 马力 (hp))，在另一实施方案中，3.0-4.5kW(4-6hp) 的功率输出。小发动机的实例包括家用 / 园艺工具如剪草机、绿篱修边机、电锯、除雪机或旋耕机中的那些。在一个实施方案中，内燃机具有至多 3500cm³ 排量，在另一实施方案中，至多 2500cm³ 排量，在另一实施方案中，至多 2000cm³ 排量的能力，在另一实施方案中，显示出 100-200cm³ 排量。具有至多 2500cm³ 排量能力的合适内燃机的实例包括摩托车、摩托雪橇、喷气式雪橇、四轮摩托车和所有地面车辆发动机。它可用于以汽油、醇、汽油 - 醇混合物、柴油燃料、生物柴油燃料或氢气为燃料的发动机，以及火花点火或压缩点火发动机中。它还可用于汽车发动机、重型柴油机、船用柴油机和固定式燃气发动机中。

实施例

[0105] 参比配制剂 A 在聚 α 烯烃基油中制备，其通过将 PAO 组分、粘度改进剂和倾点下降剂平衡以提供 S. A. E. 40 重量流体配制。另外，分散剂 - 抑制剂（“DI”）包提供以下其它组分：

[0106] 3.9% 琥珀酰亚胺分散剂（包含 47% 稀释油）

[0107] 1.1% 过碱性磺酸钙和苯酚钙清净剂（44% 油）

[0108] 1.2% 二烷基二硫代磷酸锌（9% 油）

[0109] 1.0% 胺和受阻酚酯抗氧化剂

[0110] 100ppm 商业消泡剂

[0111] 0.14% 其它稀释油

[0112] 实施例 1. 参比配制剂 A，通过加入 0.5%1- 羟乙基 -2-(十七碳烯基) 咪唑啉而顶处理。

[0113] 实施例 2. 类似于参比配制剂 A 制备分开的配制剂；然而，它在组 II 矿物油中制备；且 DI 包包含 3.9% 琥珀酰亚胺分散剂（50% 油）、2.9% 过碱性 Ca 和 Na 苯酚盐和磺酸盐清净剂（27-42% 油）、1.0% 二烷基二硫代磷酸锌（9% 油）、0.25% 胺类抗氧化剂、140ppm 商业消泡剂和少量其它稀释油。将该配制剂通过加入 0.5%1- 羟乙基 -2-(十七碳烯基) 咪唑啉而顶处理。

[0114] 在安装在试验台上的 Honda SH125i Scooter 发动机中测试未处理参比配制剂 A 和实施例 1 和 2 的处理材料的燃料经济性。燃料通过压力控制燃料容器提供，并使用 BronckhorstTMCoriolis 计测量消耗量。燃料经济性试验循环由初始零负荷阶段，其后 13 个以 5800-8600r. p. m. 的发动机速度和约 2.8 至约 10.3Nm 的负荷稳态操作 10 分钟的循环组

成。在一个初始 13 阶段循环程以稳定以后,燃料消耗量基于 13 阶段试验循环的 5 次重复测量。

[0115] 燃料消耗量试验结果显示实施例 1 显示出与参比配制剂 A 相比 1.33% 的燃料经济性利益,实施例 2 类似地显示出与参比配制剂 A 相比 1.36% 的燃料经济性利益。当与多种不同的添加剂包配制剂一起使用时,1-羟乙基-2-(十七碳烯基)咪唑啉的存在导致改进的燃料经济性。

[0116] 制备含有如下组分的润滑剂配制剂(参比配制剂 C):

[0117] 矿物基油 - 至 100% 的余量

[0118] 12.4% 乙烯/丙烯共聚物粘度改进剂,包含 87% 油

[0119] 0.2% 倾点下降剂,聚甲基丙烯酸酯,包含 25% 油

[0120] 4.60% 琥珀酰亚胺分散剂,包含 47% 油

[0121] 0.98% 抗氧化剂(胺和受阻酚酯)

[0122] 0.84% 二烷基二硫代磷酸锌,包含 9% 油

[0123] 1.84% 过碱性苯酚钙和磺酸钙清净剂,包含 41% 油

[0124] 0.01% 商业消泡剂

[0125] 将参比配制剂 C 用 1-羟乙基-2-(十七碳烯基)咪唑啉(“HHI”)以下表所示量顶处理。使顶处理润滑剂经受 SAE#2 试验以测量摩擦性能,如 JASOT904 所述。测量的性能为动态摩擦指数 (DFI) 静态摩擦指数 (SFI) 和停机时间指数 (STI)。将这些各自在模拟润滑的离合器的试验中测量;以实现不具有湿离合器的摩托车发动机的所需 JASO MB 评定,至少一个测量值应在所述范围内(通常表示干离合器发动机所需的较低摩擦)。DFI 为“离合器感觉”和在润滑离合器的滑动条件下渐进动力传送的度量。SFI 为密闭离合器扭矩处理能力的度量;润滑离合器对在高扭矩脱离条件下滑动的抗性。STI 为润滑离合器如何快速啮合的度量。

实施例	%HHI	DFI	SFI	STI
3	0.25	1.5	1.11	1.5
4	0.50	1.77	0.86	1.67
JASO MB 极限		≥0.5, <1.45	≥0.5, <1.15	≥0.5, <1.55

[0127] 实施例 3 的配制剂满足 2 个 JASO MB 极限,因此限定在 JASO MB 标准下。实施例 4 的配制剂满足 1 个 JASO MB 极限,因此限定在 JASO MB 标准下。在不存在加入的 HHI 摩擦改进剂下,DFI、SFI 和 STI 值通常各自大于所列 MB 标准的上限。

[0128] 实施例 5-10. 制备类似于参比配制剂 C 那些的润滑剂配制剂,其含有以下量的以下咪唑啉材料:

[0129]

实施例	咪唑啉类型	量, %
5	1-羟乙基-2-(8-十七碳烯基)咪唑啉	0.025
6	1-羟乙基-2-(8-十七碳烯基)咪唑啉	2.5

7	1- 羟乙基 -2-(十七烷基) 咪唑啉	0.8
8	1- 羟乙基 -2-(十三碳烯基) 咪唑啉	0.5
9	1- 羟乙基 -2-(二十三烷基) 咪唑啉	0.3
10	1- 羟丁基 -2-(十七碳烯基) 咪唑啉	0.5

[0130] 该配制剂会提供降低的摩擦。

[0131] 将以上涉及的各个文件通过引用并入本发明。任何文件的提及不是容许该文件以任何权限取得现有技术的资格或构成技术人员的常识。除实施例中外,或如果另外明确指出,该说明书中所有描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的数量应当理解为通过措辞“约”修饰。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与任何其它元素的范围或量一起使用。如本文所用,表述“基本由... 组成”允许包括不本质上影响所考虑的组合物的基本特征和新特征的物质。